

Міністерство освіти і науки України

Національний технічний університет
"Харківський політехнічний інститут"

М. В. Ведь, Т. П. Ярошок, М. Д. Сахненко,
Т. Ю. Орехова, В. І. Булавін

**ОСНОВИ ХІМІЇ БІОГЕННИХ ЕЛЕМЕНТІВ, БІОХІМІЇ І БІОФІЗИКИ:
ПРАКТИЧНИЙ КУРС**

Навчальний посібник

для студентів спеціальностей "Технології захисту навколишнього
середовища", "Хімічні технології та інженерія", "Телекомунікації та
радіотехніка", "Біомедична інженерія"

За редакцією проф. Ведь М.В.
Видання друге, виправлене і доповнене

Харків
НТУ "ХПІ"
2016

УДК 577.1

ББК 28.072

О-75

Рецензенти :

І. М. В'юник, докт. хім. наук, професор, завідувач кафедри неорганічної хімії Харківського Національного університету ім. В. Н. Каразіна

Є. Я. Левітін, докт. фарм. наук, професор, завідувач кафедри неорганічної хімії Національного фармацевтичного університету

О-75 Основи хімії біогенних елементів, біохімії і біофізики: Практичний курс : навчальний посібник / М. В. Ведь, Т. П. Ярошок, М. Д. Сахненко, Т. Ю. Орехова, В. І. Булавін ; за ред. М. В. Ведь – 2-ге вид., випр. та доповн. – Х. : НТУ "ХП", 2016. – 310 с.

ISBN

Розглянуто відомості про макро- і мікробіогенні елементи та їх найважливіші сполуки; основи будови і властивості вуглеводів та гетероорганічних сполук; головні біоорганічні речовини – вуглеводи, білки, ліпіди, нуклеотиди та нуклеїнові кислоти, ферменти, вітаміни; типові біохімічні реакції за їх участю та висвітлено біологічні функції. Комплекс лабораторних робіт спрямований на визначення якісного та кількісного складу біосполук із застосуванням сучасних фізико-хімічних методів.

Призначено для студентів вищих навчальних закладів.

Іл. 67. Табл. 71. Бібліогр.: 17 назв.

УДК 577.1

ББК 28.072

ISBN

© М. В. Ведь, Т. П. Ярошок, М. Д. Сахненко,
Т. Ю. Орехова, В. І. Булавін , 2016

ЗМІСТ

ВСТУП.....	5
БІОХІМІЯ – ХІМІЯ ЖИТТЯ.....	7
ЧАСТИНА І. БІОГЕННІ ЕЛЕМЕНТИ ТА ЇХ СПОЛУКИ.....	9
РОЗДІЛ 1. Біогенні s- і p¹-елементи та їх сполуки.....	11
1.1. Біологічна роль s-елементів.....	11
1.2. Біологічна роль гідрогену та його найголовніших сполук.....	21
1.3. Біологічна роль і використання в медицині p ¹ -елементів.....	26
1.4. Дослідна частина.....	29
РОЗДІЛ 2. Біогенні p^{2,3}-елементи та їх сполуки	35
2.1. Біологічна роль і використання в медицині p ² -елементів	35
2.2. Біологічна роль і використання в медицині p ³ -елементів	41
2.3. Дослідна частина.....	49
РОЗДІЛ 3. Біогенні p^{4,5}-елементи та їх сполуки	57
3.1. Біологічна роль і використання в медицині p ⁴ -елементів	57
3.2. Біологічна роль і використання в медицині p ⁵ -елементів	69
3.3. Дослідна частина.....	75
РОЗДІЛ 4. Біогенні d-елементи та їх сполуки	81
4.1. Біологічна роль і використання в медицині d ⁴ -елементів.....	81
4.2. Біологічна роль і використання в медицині d ⁵ -елементів.....	83
4.3. Біологічна роль і використання в медицині d ⁶⁻⁸ -елементів тріади феруму.....	85
4.4. Біологічна роль і використання в медицині d ⁹ -елементів.....	90
4.5. Біологічна роль і використання в медицині d ¹⁰ -елементів.....	93
4.6. Дослідна частина.....	97
РОЗДІЛ 5. Якісний аналіз біогенних елементів.....	103
5.1. Порівняльний хімічний аналіз.....	103
5.2. Дослідна частина.....	105
РОЗДІЛ 6. Хімічні властивості вуглеводнів.....	113
6.1. Властивості насичених вуглеводнів.....	113
6.2. Властивості ненасичених вуглеводнів.....	119
6.3. Ароматичні вуглеводні.....	124
6.4. Оксигенвмісні вуглеводні.....	127
6.5. Нітрогенвмісні вуглеводні.....	141
ЧАСТИНА ІІ. РЕАКЦІЇ У ВОДНИХ РОЗЧИНАХ.....	153
РОЗДІЛ 7. Властивості води, біологічна роль та аналіз води.....	153
7.1. Фізичні і хімічні властивості води.....	153
7.2. Технологічні показники води.....	156
7.3. Методи обробки води.....	157
7.4. Біологічні властивості води.....	160
7.5. Дослідна частина.....	163

РОЗДІЛ 8. Колоїдні системи.....	169
8.1. Класифікація колоїдних систем.....	169
8.2. Будова колоїдних частинок.....	171
8.3. Утворення колоїдних систем та їх властивості.....	173
8.4. Стійкість колоїдних розчинів. Коагуляція. Пептизація.....	175
8.5. Дослідна частина.....	179
РОЗДІЛ 9. Буферні системи.....	184
9.1. Кількісні характеристики буферних систем.....	184
9.2. Дослідна частина.....	190
ЧАСТИНА ІІІ. ОСНОВИ БІОХІМІЇ І БІОФІЗИКИ.....	195
РОЗДІЛ 10. Вуглеводи.....	195
10.1. Будова та властивості вуглеводів.....	195
10.2. Дослідна частина.....	200
РОЗДІЛ 11. Білки.....	205
11.1. Будова та основні хімічні властивості.....	205
11.2. Якісні реакції амінокислот і білків.....	212
11.3. Осадження та розділення білків.....	215
11.4. Електрофорез білків на папері.....	218
11.5. Дослідна частина роботи.....	219
12. Нуклеотиди та нуклеїнові кислоти.....	229
12.1. Структура та біологічна роль.....	229
12.2. Дослідна частина.....	234
13. Ліпіди.....	236
13.1. Будова та властивості.....	236
13.2. Дослідна частина роботи.....	240
14. Ферменти.....	243
14.1. Загальні властивості ферментів.....	243
14.2. Дослідна частина.....	247
15. Вітаміни.....	257
15.1. Водорозчинні вітаміни.....	257
15.2. Методи якісного визначення водорозчинних вітамінів.....	264
15.3. Жиророзчинні вітаміни.....	265
15.4. Дослідна частина.....	268
16. Біофізичні процеси.....	272
16.1. Трансмембранний транспорт речовин.....	272
16.2. Потенціали біологічних систем.....	278
16.3. Типи біологічних редокс-систем.....	281
16.4. Шляхи перетворення енергії в біологічних системах.....	289
Список літератури.....	297
Додатки.....	299

ВСТУП

Сучасні біологічно орієнтовані технології ґрунтуються на досягненнях хімії біогенних елементів і біохімії, які являють собою розгалужену сферу діяльності для спеціалістів багатьох фахових напрямків, таких як медицина, генетика і біофізика, мікробіологія та вірусологія, приладобудування і фізична хімія, електрохімія та інформаційні технології, хімічна кінетика і координаційна хімія, екологія і фармакологія та ін. Саме завдяки залученню численних фахівців ця багатогранна галузь бурхливо розвивається, накопичує великий обсяг теоретичних і практичних знань, їй притаманні суттєві здобутки у напрямках з'ясування засобів збереження і передачі генетичної інформації, принципів побудови нейрокомп'ютерів і штучних нейронних мереж та багатьох інших. За цих обставин значно розширюється коло спеціалістів, зацікавлених в опануванні необхідним обсягом знань, та підвищуються вимоги до методичного рівня відповідних підручників, посібників і науково-методичної літератури.

У навчальних планах окремих дисциплін, зокрема, біотехнологічних і біоінженерних, значну увагу приділено організації лабораторних і практичних занять і, особливо, самостійної роботи студентів. Але на даний час науково-методична література, орієнтована на самостійну роботу в аудиторії, майже відсутня, тоді як нагальною потребою сьогодення є трансформація навчального процесу в напрямку підсилення індивідуальної роботи студентів та створення умов для дистанційного навчання.

Відомо, що практична робота студентів має особливе значення, оскільки дозволяє засвоїти навчальний матеріал не тільки завдяки спілкуванню з

викладачем, а й безпосередньо при виконанні експериментальних досліджень. Саме тому лабораторним і практичним заняттям передують теоретичний матеріал, опанування яким сприяє ефективному оволодінню методиками розв'язання різноманітних задач, а завершальним етапом є низка контрольних запитань і вправ для самостійного розв'язання і закріплення матеріалу.

Цей практикум є другим, доповненим і переробленим виданням ("Практикум з основ біохімії та біофізики", 2005 р.), яке відповідає навчальним програмам цілого кола професійно-орієнтованих дисциплін. Виконання лабораторних завдань передбачає застосування як аналітичних засобів визначення якісного або кількісного складу речовин і створення умов для перебігу характеристичних реакцій, так і інструментальних методів аналізу.

БІОХІМІЯ – ХІМІЯ ЖИТТЯ

Важлива роль у явищ переносу
Енергії, тепла, речовини.
Вони приводять в рух системи мікрокосму –
Всього живого на Землі!

Так сталося, що маємо відзначити
Електрохімічну явищ багатьох природу :
Редокс-потенціалів і мембран призначення,
Що чомусь реагують на зміну погоди.

Давно вже людству знаним став акумулятор
(Свинцевий, лужний, літій-іонний),
А згодом – і електрохімічний генератор,
Нам більше як ПЕ* відомий.

Так от, через сторіччя з'ясувалось :
Процес "холодного горіння" у ПЕ,
Що людству епохальним уявлялось,
Давно у кожного всередині вже є!!!

Ні, ми не помилились, він існує!
Той життєдайної енергії струмок,
Що синтез АДФ із АТФ реалізує –
Каталізу біохімічного зразок!

Людина – це складна біосистема,
Що містить безліч конструкційних елементів,
Призначення яких, ще не відоме достеменно,
З'ясовують шляхом експериментів.

Хоча і відома нам з давен клітин будова,
Суглобів, мозку, та й кісток із м'язами,
Та ХХ-е сторіччя стільки відкрило нового,
Що зрозуміти сенс його ми зобов'язані.

Як визначити вплив іонів чужорідних,
Що з розчинами потрапляють в шлунок?
У чому полягає сенс гіпотез плідних,
Що людство презентує нам в дарунок!?

* ПЕ – паливний елемент

Серед питань, що викликають хвилювання :
Як встановить структури й функції зв'язок,
А також механізм регулювання –
Бо звідки ж в нирках виника пісок?

Структур колоїдних безмежність
І ДНК сувора досконалість,
Потенціалів спокою відносна незалежність
Та буферів фосфатних сталість.

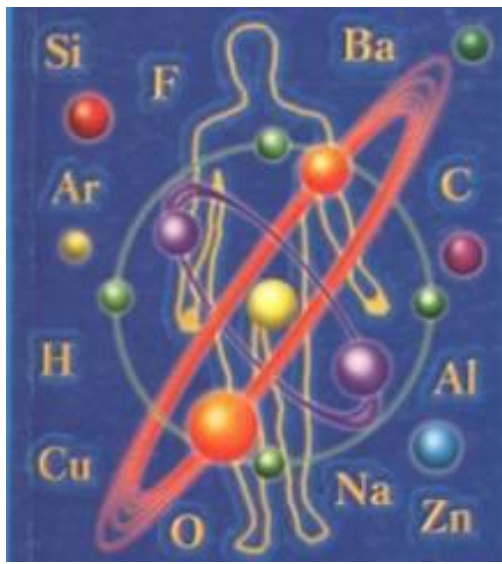
Не уявити нам офіціанта без серветки,
А школяра, істотно, – без абетки.
А серед тих, хто біохімію вивчає,
Таких, що відповідь не мають :

- У чому роль аксонів полягає?
- Ферменти функцію яку відіграють?
- На що відсутність вітаміну D впливає?
- Кислотно-лужного балансу в чому суть?....

Питань подібних нескінченність
Та все ж від чогось треба брати відлік,
Тому до біохімії ми виявили чемність –
Створивши освітянський цей посібник!

Ні, ми не пишемо сонетів і сонат,
Та маємо до читача звернутися підстави :
"Надівши білий відпрасований халат
Гайда в лабораторію, до справи!"





ЧАСТИНА І

БІОГЕННІ ЕЛЕМЕНТИ ТА ЇХ СПОЛУКИ

Елементи, необхідні організму для будування і життєдіяльності клітин і органів, називають **біогенними елементами**.

Наразі достименно встановлено біологічну роль 30 елементів періодичної системи, які класифікують за різними ознаками.

За функціональним призначенням розрізняють:

- *органогени* (C, H, O, N, P, S), яких в організмі 97,4 %;
- *елементи електролітного фону* (Na, K, Ca, Mg, Cl);
- *мікроелементи* – біологічно активні атоми (перехідні метали), які входять до складу ферментів і гормонів.

За концентрацією в організмі біогенні елементи поділяють на:

- *макроелементи* (C, H, O, N, P, Ca) – вміст вище 0,01 % від маси тіла;
- *олігобіоелементи* (K, Na, Mg, Fe, Cl, S) – вміст коливається в інтервалі від 0,1 до 1 %;
- *мікроелементи* – сумарний вміст становить 0,01 %. Переважна кіль-

кість мікроелементів знаходиться у тканинах печінки, тому її називають депо мікроелементів. Деякі з мікроелементів виявляють спорідненість до окремих тканин (І – щитоподібна залоза, F – емаль зубів, Zn – підшлункова залоза, Мо – нирки);

- *ультрамікроелементи* – вміст менше 10^{-5} %.

За природою та хімічними властивостями елементи класифікують відповідно з будовою їх атомів і розрізняють біогенні:

- s-елементи;
- p-елементи;
- d-елементи.

Остання класифікація становить основу викладення матеріалу в даному навчальному підручнику, оскільки саме хімічні властивості елементів та їх сполук обумовлюють їх роль у функціонуванні живих організмів і впливають на процеси в оточуючому середовищі.

РОЗДІЛ 1 БІОГЕННІ s- і p¹-ЕЛЕМЕНТИ ТА ЇХ СПОЛУКИ

1.1. Біологічна роль s-елементів

Лужні (Li, Na, K, Rb, Cs) і лужно-земельні (Be, Mg, Ca, Sr, Ba) метали (рис. 1.1), які відносять до s-елементів, розташовані у головних підгрупах першої та другої груп періодичної системи елементів (ПСЕ).

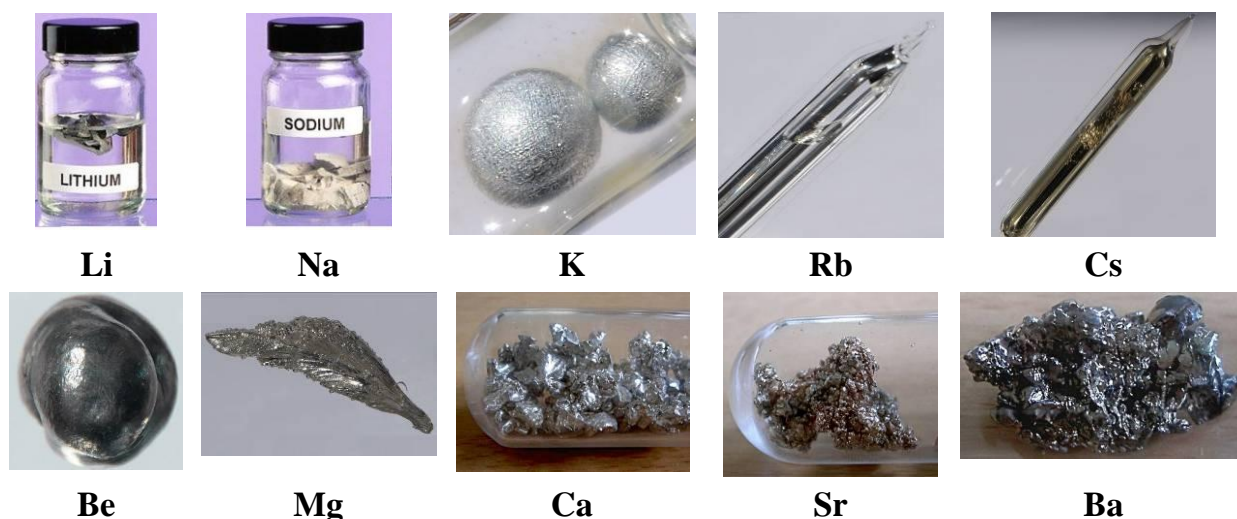


Рисунок 1.1 – Лужні і лужно-земельні метали

За вмістом в організмі людини натрій (0,08 мас.%) і калій (0,23 мас.%) відносять до життєво необхідних макроелементів, які беруть участь у *метаболізмі* (обміні речовин), а решту лужних металів – літій (10^{-4} мас.%), рубідій (10^{-5} мас.%), цезій (10^{-4} мас.%) – до мікроелементів, фізіологічна і біохімічна роль яких не до кінця з'ясована.

Вміст *літію* в організмі коливається на рівні 70 мг (10 ммоль), причому накопичується він у печінці, нирках, селезінці, легенях, крові, молоці, але максимальну кількість літію знайдено у м'язах людини. Доведено, що іони літію (при достатній концентрації) конкурують з іонами натрію при проникненні через клітинні мембрани, що, імовірно, пов'язано з більшою ковалент-

ністю сполук літію, завдяки чому вони краще розчиняються у фосфоліпідах. Виявлено позитивний вплив деяких сполук літію на хворих на маніакальну депресію. При концентрації Li^+ у плазмі на рівні 0,6 ммоль/л і вище відбувається зниження емоційної напруженості та послаблення маніакального збудження, в той же час перевищення концентрації Li^+ понад 1,6 ммоль/л призводить до негативних наслідків.

Вміст *натрію* в організмі людини масою 70 кг становить приблизно 60 г (2610 ммоль), причому 44 % натрію знаходиться у міжклітинній рідині, 9 % – у внутрішньоклітинній, а решта – у кістковій тканині, яка є місцем *депонування* (збереження з подальшим використанням) іона Na^+ . Близько 40 % натрію, що міститься у кістковій тканині, бере участь в обмінних процесах, завдяки чому кістяк є або донором, або акцептором іонів натрію та забезпечує підтримку сталої концентрації Na^+ у міжклітинній рідині.

Натрій в організмі людини знаходиться у вигляді розчинних солей, переважно хлориду, фосфату (гідро- або дигідрофосфату) та гідрокарбонату у сироватці крові, спинномозковій рідині, рідині ока, травних соках, жовчі, нирках, шкірі, легенях, мозку, кістковій тканині.

Іони натрію відіграють важливу роль у забезпеченні сталості внутрішнього середовища організму людини та підтриманні осмотичного тиску біорідини (*осмотичного гомеостазу*). У сполуках з фосфатною кислотою (фосфатна буферна система $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{NaH}_2\text{PO}_4$) і органічними кислотами натрій забезпечує кислотно-лужний баланс і рівновагу організму. Іони натрію беруть участь у регулюванні водного обміну та впливають на активність *ферментів* (біологічних каталізаторів), а разом з іонами калію, магнію, кальцію, хлорид-іонами – у передачі нервових імпульсів, і підтримує нормальну збудженість м'язових клітин. При зміні вмісту натрію в організмі відбувається порушення функцій нервової, серцево-судинної та інших систем, гладких і кісткових м'язів. Натрій хлорид NaCl є основним джерелом хлоридної кислоти для шлункового соку.

В організм людини натрій поступає переважно у вигляді кухарської солі. Реальна добова потреба організму в натрії становить 1 г, хоча середнє споживання досягає 4–7 г, отже, у здорової людини підтримується рівновага між кількістю натрію, що споживається та виділяється (до 90 % – із сечею, а

решта – з потом та екскрементами). Безперервне надлишкове вживання NaCl викликає захворювання на гіпертонію.

Переважає більшість біохімічних процесів відбувається лише за умови різниці іонного та молекулярного складу внутрішньо- та міжклітинної рідини. Так, концентрація іонів Na^+ у клітинній рідині приблизно в 15 разів менша, а іонів K^+ – у 35 разів більша за міжклітинну. Для підтримання такого розподілу необхідно постійно здійснювати перенесення відповідних іонів проти градієнта їх концентрації. Оскільки такий процес потребує значних витрат енергії і спонтанно перебігати не може, природний розподіл концентрацій забезпечується роботою так званих натрій-калієвих насосів. На ферменті Na^+ , K^+ -АТФаза, розташованому у біліпідному шарі клітинної мембрани, відбуваються спряжені процеси *екзоергічної* (з виділенням енергії) реакції гідролізу АТФ та перенесення катіонів: за рахунок енергії гідролізу однієї молекули АТФ три іони Na^+ виводяться з клітини, а два іони K^+ надходять до клітини (рис. 1.2). Градієнт концентрацій обумовлює дисбаланс електричних зарядів і є чинником виникнення різниці потенціалів на плазматичній мембрані, зокрема, у нервових волокнах. При цьому внутрішня сторона мембрани заряджена негативно відносно зовнішньої поверхні мембрани.

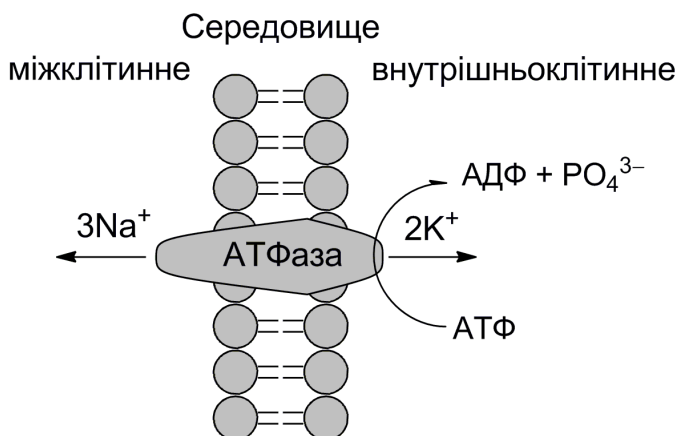


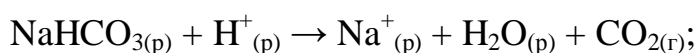
Рисунок 1.2 – Схема перенесення іонів Na^+ і K^+ через мембрану

В медицині використовують такі сполуки натрію.

Ізотонічний розчин NaCl (0,9 %) для ін'єкцій вводять підшкірно або внутрішньовенно при обезводнюванні організму і при інтоксикаціях, а також застосовують для промивання ран, очей, слизової оболонки носа та розчинення різних лікарських препаратів.

Гіпертонічні розчини NaCl (3–10 %) використовують зовнішньо для компресів і примочок при лікуванні гнійних ран, оскільки осмотичні процеси забезпечують видалення гною з ран і плазмоліз бактерій (антимікробна дія).

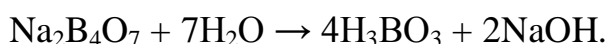
Натрію гідрокарбонат (сода харчова або питна) NaHCO₃ використовують для зниження кислотності при *ацидозі* (підвищена кислотність крові, шлункового соку та тканин організму внаслідок зміни кислотно-лужної рівноваги; *acid* – кислота), діабеті, виразковій хворобі шлунку тощо. Механізм полягає у зниженні концентрації гідроген-іонів:



де R – радикал.

Утворені солі органічних кислот виводяться з організму із сечею, карбону (IV) оксид – з повітрям, що видихає людина.

Натрію сульфат (глауберова сіль) Na₂SO₄·10H₂O використовують як проносне, оскільки сіль повільно всмоктується зі шлунку, що на тривалий час забезпечує підвищення осмотичного тиску в порожнині кишечника і накопичення води. *Натрію тетраборат* Na₂B₄O₇·10H₂O – антисептичний препарат для зовнішнього застосування, дія якого ґрунтується на здатності гідролізуватись із залуженням середовища (ОН⁻-іони сприяють гідролізу білків, що є поживним середовищем для мікробів і бактерій) і утворенням протимікробного лікарського засобу – боратної кислоти за реакцією



Натрію гідроксид (10 %-й розчин) входить до складу матеріалу сіламіну, який використовують в ортопедії для відливки вогнетривких моделей при виготовленні цільнолитих протезів зі сплаву кобальт-хром.

Радіоактивний ізотоп ²⁴Na використовують як мітку для визначення швидкості кровотоку, а також для лікування деяких форм лейкемії.

Калій. Вміст калію в організмі людини масою 70 кг становить близько 160 г (4090 ммоль), причому він є головним внутрішньоклітинним катіоном, оскільки 98 % K⁺ знаходиться у клітині (2/3 від загальної кількості активних катіонів) і лише 2 % – у міжклітинній рідині. Калій розповсюджений у багатьох органах і тканинах: печінці, нирках, серці, кістковій тканині, м'язах, у

крові, мозку тощо. Іони калію відіграють важливу роль у фізіологічних процесах – м'язових скороченнях, нормальному функціонуванні серця, проведенні нервових імпульсів, обмінних реакціях. Іони K^+ є важливими активаторами внутрішньоклітинних ферментів.

Іони Na^+ і K^+ беруть участь у біокаталізі, утворюючи змішані комплекси типу фермент–катіон–субстрат. Наприклад, антибіотики типу *валіноміцин* є переносниками іонів калію через плазматичні мембрани у клітини і до мітохондрій, оскільки вони утворюють міцні комплекси з іонами K^+ , тоді як іони Na^+ зв'язуються цією речовиною в незначній мірі.

Доросла людина зазвичай споживає з харчами 2–3 г калію на добу. Концентрація K^+ у міжклітинній рідині, включаючи плазму, становить у нормі 3,5–5,5 ммоль/л, а внутрішньоклітинній – 115–125 ммоль/л.

Рубідій і цезій постійно містяться в організмі. Рубідій є повним аналогом калію, тому накопичується у внутрішньоклітинній рідині і може замінювати еквівалентну кількість калію у різних процесах. *Синергіст* (підсилювач дії) калію – рубідій активує ті ж самі ферменти, що і калій, наприклад, пируватфосфокіназу, альдегіддегідрогеназу та ін. Радіоактивні ізотопи ^{137}Cs і ^{87}Rb використовують у радіотерапії злоякісних пухлин, а також при вивченні метаболізму калію.

Францій здатний вибірково накопичуватися у пухлинах на самих ранніх стадіях їх розвитку, що можна використовувати при діагностиці онкологічних захворювань.

Вміст **берилію** в живих організмах не перевищує $\sim 10^{-7} \%$, тобто він є домішковим ультрамікроелементом, біологічна роль якого досліджена недостатньо. Відомо, що сполуки берилію, особливо леткі, токсичні і викликають ряд захворювань (берилієвий рахіт, бериліоз тощо). Негативний вплив іона Be^{2+} на фізіологічні процеси пояснюється його здатністю утворювати міцні зв'язки з біологічними лігандами та високою розчинністю фосфатів берилію.

Магній відносять до макроелементів, оскільки його загальний вміст в організмі становить 0,027 % (приблизно 20 г). Більшість магнію концентрується в дентині та зубній емалі, кістковій тканині, але він також накопичується

ся у підшлунковій залозі, кісткових м'язах, нирках, мозку, печінці та серці. Добова потреба дорослої людини у магнію складає 0,7 г.

У біологічних рідинах магній зустрічається як у вигляді аквакатіона, так і у зв'язаному з білками стані. Він є внутрішньоклітинним катіоном, оскільки концентрація іонів магнію у клітинах приблизно втричі більша, ніж у міжклітинній рідині. Важлива біологічна роль магнію в організмі людини пояснюється його високою каталітичною активністю у ферментативних процесах, оскільки він має менший радіус і більшу енергію іонізації та утворює зв'язки, міцніші за іон кальцію. Наприклад, ферменти карбоксипептидаза, холінестераза та інші є специфічними для Mg^{2+} , тобто активуються лише за його присутності.

Гідроліз АТФ, внаслідок якого утворюється гідрофосфат-іон HPO_4^{2-} та виділяється енергія, спряжений з рядом ферментативних реакцій, відбувається лише за обов'язкового надлишку іонів Mg^{2+} . Іон Mg^{2+} є комплексотвірним елементом у пігменті зелених рослин – *хлорофілі* (рис. 1.3) – біонеорганічній сполуці, що відіграє важливу роль у процесі фотосинтезу.

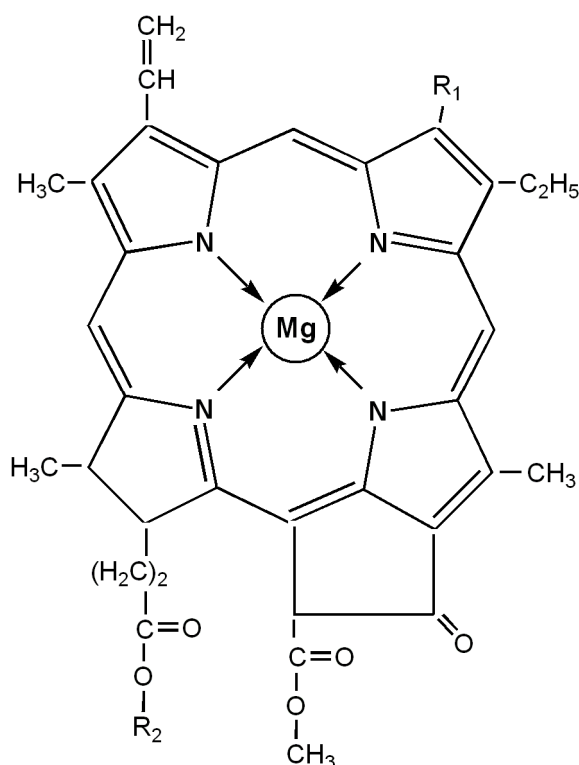


Рисунок 1.3 – Структурна формула хлорофілу.

R_1 – $-CH_3$ або $-CHO$,

R_2 – гідрофобний ланцюг

У внутрішньоклітинній рідині з високим вмістом іонів Mg^{2+} нуклеотиди аденозинтрифосфат (АТФ) та аденозиндифосфат (АДФ) присутні у вигляді комплексів з магнієм (рис. 1.4), які утворюються за реакціями

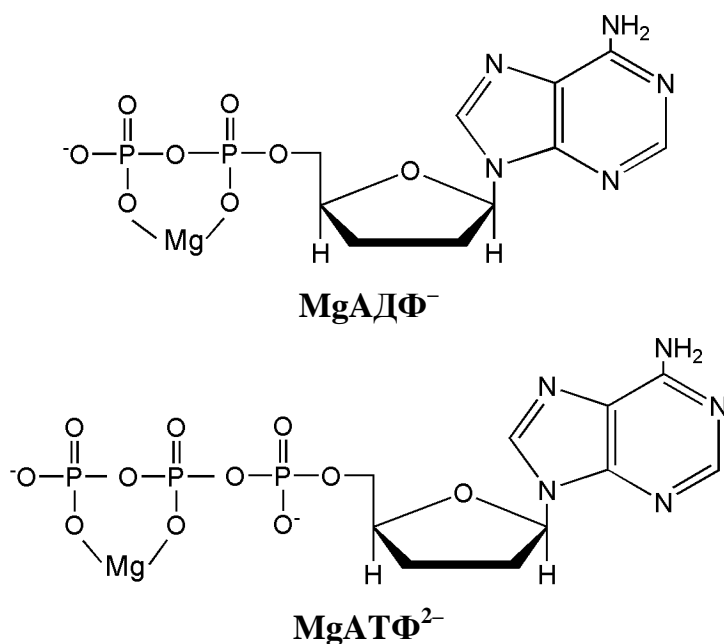
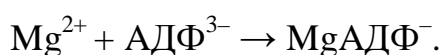
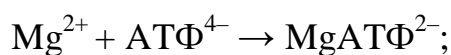
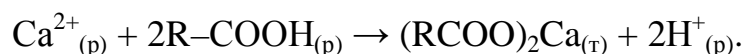
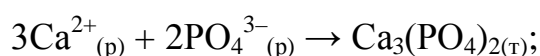


Рисунок 1.4 – Структурні формули комплексів магнію

У багатьох ферментативних реакціях, в яких АТФ виконує функцію донора фосфатної групи, активною формою АТФ є саме комплекс MgАТФ^{2-} .

Від концентрації іонів Mg^{2+} залежить також стійкість рибосом. Іон Mg^{2+} утворює сполуки регулярної структури з координаційним числом 6 на відміну від більшого за розміром іона Ca^{2+} .

Кальцій відносять до макроелементів, вміст його в організмі становить 1,4 мас.%. Кальцій входить до складу кожної клітини організму, але головна його кількість знаходиться в кістковій і зубній тканинах. У середньому доросла людина повинна споживати за добу 1 г кальцію, хоча його потреба становить лише 0,5 г, оскільки кальцій, що надходить з їжею, лише на 50 % всмоктується у кишечнику. Такі втрати кальцію пов'язані з утворенням у шлунково-кишковому тракті важкорозчинного кальцію фосфату $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ і кальцієвих солей жирних кислот:



В організмі концентрація іонів кальцію регулюється *гормонами* (біологічно-активними хімічними речовинами, які виділяються ендокринними залозами).

У кістках і зубах дорослої людини знаходиться близько 1 кг кальцію у вигляді нерозчинного кристалічного мінералу $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ – гідроксоапатиту. У крові та лімфі кальцій присутній як в іонізованому, так і в неіонізованому стані – у сполуках з білками, вуглеводами тощо. Механізм згортання крові є стадійним, причому швидкість багатьох з них залежить від наявності іонів Ca^{2+} . Іони Ca^{2+} беруть активну участь у передачі нервових імпульсів, скороченні м'язів, зокрема регулюванні роботи серцевого м'язу.

Концентрації іонів кальцію Ca^{2+} всередині та ззовні клітини становлять відповідно 10^{-8} і $(2,25-2,80) \cdot 10^{-3}$ моль/дм³. Оскільки кальцій практично не використовується всередині клітини, він є будівельним матеріалом організму, головним сховищем якого є кістяк.

Кальцію притаманні координаційні числа 6, 7 або 8, причому він утворює несиметричні комплекси, що й обумовлює різну біологічну роль кальцію і магнію. Здатність іонів Ca^{2+} формувати комплексні сполуки різної будови дозволяє їм легко "приспосовуватись" до оточуючих донорних біолігандів та виконувати роль містків між ними. Саме тому Ca^{2+} зазвичай буває *антагоністом* (речовина, яка ослаблює дію) Mg^{2+} у біохімічних процесах. Так, іони Ca^{2+} пригнічують активність багатьох ферментів, що активуються іонами Mg^{2+} , наприклад аденозинтрифосфатази. Антагонізм іонів кальцію і магнію виявляється і в тому, що при тривалому потраплянні до організму надлишкової кількості солей магнію спостерігається посилене виділення кальцію з кісткової тканини і деяких білків.

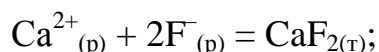
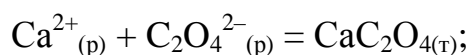
Синергізм іонів магнію і кальцію спостерігають в активації деяких ферментів, однак у більшості випадків іон Mg^{2+} є активатором внутрішньоклітинних ферментів, а іон кальцію – міжклітинних.

Набагато ближчими є фізико-хімічні властивості іонів магнію і мангану Mn^{2+} , внаслідок чого останній виступає синергістом Mg^{2+} .

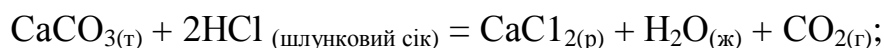
В медицині використовують такі солі *кальцію*:

хлорид – при отруєнні солями магнію, оксалат- і фторид-іонами, що базується в першому випадку на взаємозамінності іонів кальцію и магнію в ор-

ганізмі, а у другому – на утворенні нетоксичних малорозчинних сполук кальцію оксалату и фториду:



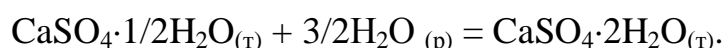
карбонат – адсорбуючий і *антацидний* препарат, який при підвищеній кислотності шлунку нейтралізує хлоридну кислоту



сульфат (обпалений гіпс) $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ використовують для виготовлення гіпсових пов'язок при переломах, а також при протезуванні зубів; отримують обпалюванням гіпсу $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ за температури не вище 453 К:



При замішуванні обпаленого гіпсу у невеликій кількості води відбувається його тужавлення за реакцією



За допомогою радіоактивного ізоотопу ^{45}Ca вивчено процеси всмоктування та розподілу кальцію в організмі, його відкладення у кістках та виведення при нормальній життєдіяльності організму та патологіях.

Стронцій – домішковий мікроелемент з вмістом 10^{-3} мас.%, який накопичується у кістках, частково замішуючи кальцій. Важливу роль відіграє стронцій у процесах кісткотворення (остеогенезу). Визначення вмісту стронцію у плазмі та еритроцитах використовують для діагностики і прогнозування захворювань на лейкоз, оскільки при цьому кількість стронцію у плазмі крові зменшується, а в еритроцитах зростає.

Радіоактивний ізоотоп ^{90}Sr , що утворюється внаслідок ядерних вибухів, викликає променеву хворобу, пошкоджуючи кісткову тканину, особливо кістковий мозок. Накопичення ^{90}Sr в атмосфері та організмі людини загрожує розвитком лейкемії і раку кісток. Використання етилендіамінтетраацетатної кислоти (ЕДТА) (рис. 1.5) для видалення іонів ^{90}Sr з організму призводить до вимивання кальцію з кісток, тому наразі для цієї мети використовують ком-

плекс Na_2CaEDTA . Разом з тим радіоактивні ізотопи ^{89}Sr і ^{90}Sr використовують у променевої терапії при лікуванні кісткових пухлин.

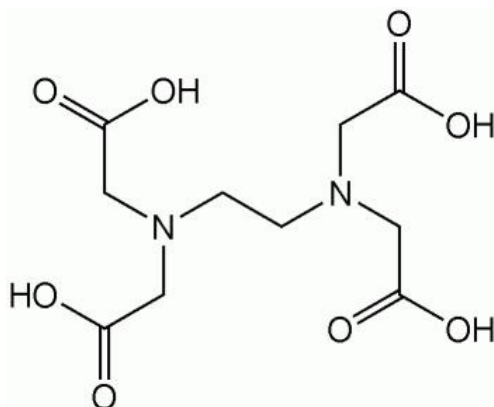


Рисунок 1.5 – Структурна формула ЕДТА

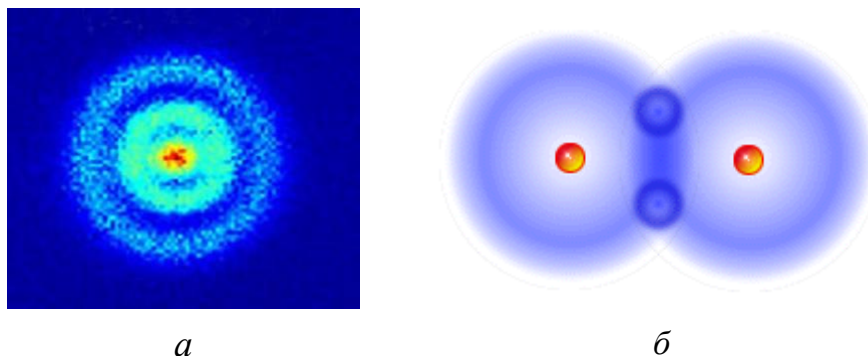
Барій також є домішковим мікроелементом (вміст 10^{-5} мас.%), який виявлений в сітківці ока. Біологічна роль його не вивчена, але при лейкозах вміст барію в еритроцитах і плазмі крові зростає. Іони барію токсичні для організму, натомість барію сульфат завдяки тому, що він не піддається гідролізу, не розчиняється в хлоридній кислоті шлункового соку та сильно поглинає рентгенівське випромінювання, використовують для рентгенівської діагностики захворювань травного тракту як контрастну речовину.

Радій – домішковий мікроелемент (вміст 10^{-11} – 10^{-12} мас.%), який може накопичуватись у кістковій тканині. Раніше препарати радію ^{226}Ra використовували для лікування злоякісних пухлин, але останнім часом їх замінили на більш дешеві ізотопи ^{60}Co , ^{137}Cs та ін.

Таким чином, життєво необхідними елементами ІІА-групи є кальцій і магній. Близькість фізико-хімічних властивостей Ca , Sr і Ba обумовлена подібністю електронної будови, проявляється і в біологічній дії цих іонів (взаємозамінність). Разом з тим різниця в електронній будові s-елементів ІІА-групи, яка віддзеркалюється комплексотвірною здатністю, обумовлює індивідуальність біологічної ролі відповідних іонів, зокрема токсичність солей берилію і барію.

1.2. Біологічна роль гідрогену та його найголовніших сполук

Атом гідрогену є першим елементом ПСЕ і має, на перший погляд, як і молекула газоподібного водню, найпростішу будову (рис. 1.6).



**Рисунок 1.6 – Фото атомної орбіталі атома гідрогену Н (*a*)
і схематичне зображення молекули Н₂ (*б*)**

За вмістом в організмі людини гідроген (10 мас.%) відносять до життєво необхідних елементів, які входять до складу білків, ліпідів, вуглеводів, а отже – усіх *органел* (вільно-плаваюча частина клітини), тканин і органів. Але головною біологічно активною речовиною, яка забезпечує функціонування всього живого, залишається вода.

Електронна конфігурація атома гідрогену є найпростішою: $1s^1$, тому гідроген у всіх сполуках є одновалентним і утворює сполуки, в яких проявляє ступені окиснення -1 (з менш електронегативними атомами, здебільшого – металами), 0 (в молекулі дигідрогену Н₂) , $+1$ (з більш електронегативними атомами, здебільшого – неметалами). Гідроген має три ізотопи: *протій* Н, *дейтерій* D і *третій* Т. У природі та живих організмах найпоширенішим є ізоотоп протію та його сполуки.

Найпростіша сполука гідрогену – дигідроген, або водень – найлегший з усіх відомих газів, відрізняється низькою розчинністю у воді, але високою розчинністю у деяких металах: Pt, Pd тощо. Молекула Н₂ є неполярною та досить стійкою, оскільки вільна енергія дисоціації зв'язку Н–Н становить $\Delta G_{\text{дис}} = 436$ кДж/моль.

В усіх сполуках, які містяться у живих організмах, гідроген має ступінь окиснення $+1$. Акцепторні властивості гідроген-іона (протона) забезпечують

утворення донорно-акцепторних водневих зв'язків з атомами, які відрізняються високою електронегативністю (F, O, N, S, Cl тощо). Завдяки цьому у водних розчинах іон H^+ утворює з водою оксоній-іон H_3O^+ . Іонам H_3O^+ , що присутні у шлунковому соку, притаманні як протимікробні властивості, так і каталітична активність щодо реакцій гідролізу білків, полісахаридів та інших біоорганічних сполук. Водневі зв'язки в живих організмах утворюються безпосередньо між молекулами розчинника (H_2O), а також між функціональними групами біоорганічних полімерів та відіграють важливу роль. Зокрема, водневі зв'язки в молекулах білків забезпечують формування їх вторинної, третинної та четвертинної структур.

Вода H_2O – найпоширеніша сполука гідрогену на Землі: 75 % поверхні земної кулі займають води океанів, морів, річок. В організмі дорослої людини в середньому міститься 65–67 % води, в ембріоні – 94 %, а у новонароджених – 74 %. Всі біохімічні реакції відбуваються у водному середовищі або за безпосередньої участі води, отже життя без води неможливе. Втрата навіть десятої частини води з організму є дуже небезпечною, а збезводнення понад 20 % може виявитися смертельним.

***Цікаво.** Воду використовують для лікування багатьох захворювань з давнини. Відомо, що зі стародавніх часів єгиптяни, асирійці, євреї, перси, греки, індуси, китайці й американські індіанці застосовували усі види водолікування. Батько медицини Гіппократ ще за 400 років до н.е. застосовував систему водолікування, що базується на зміні холодної і гарячої води з наступним розтиранням для посилення циркуляції крові.*

Дослідження американського фізіолога Е. Ф. Адольфа довели, що максимальна тривалість перебування людини без води суттєво залежить від його рухливості та температури довкілля. Наприклад, у тіні та стані спокою за температури 16–23 °C людина може не пити протягом 10 діб. За температури повітря 26 °C цей термін скорочується до 9 діб, при 29 °C – до 7, при 33 °C – до 5, при 36 °C – до 3, а при 39 °C – не більше 2 діб.

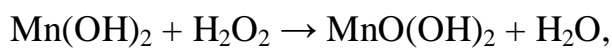
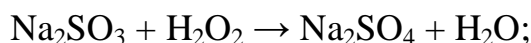
Дистильована вода – фармакопейний препарат. Важку воду D_2O широко використовують для дослідження руху рідини в рослинах і швидкості асиміляції в організмі людини: наприклад, встановлено, що у тканинах деяких рослин швидкість руху води становить 14 м на годину; вода, яку випиває людина, розподіляється по органах і тканинах за 2 години, і лише через два тижні повністю виводиться з нього.

Гідроген пероксид H_2O_2 – безкольорова, прозора рідина, що є нестійкою хімічною сполукою, яка здатна спонтанно розпадатися із виділенням кисню та утворенням води

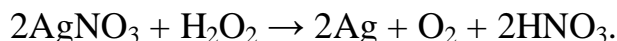


та є токсичною, оскільки може спричиняти утворення вільних радикалів. Знешкоджується за допомогою ферментів *антиоксидативного* захисту у цитоплазмі клітини, та деяких органелах, зокрема у мітохондріях та пероксисомах (органела клітини, яка містить до 50 ферментів, що каталізують окисно-відновні реакції).

Обидва атоми кисню у гідрогену пероксиді знаходяться у проміжному ступені окиснення -1 , що обумовлює окисно-відновну подвійність сполук. Слід відзначити, що стандартний окисно-відновний потенціал H_2O_2 становить $E_{298}^0 = 1,78 \text{ В}$, тому окислювальна здатність переважає:



але під дією сильних окисників H_2O_2 виконує функцію відновника:



Молекула гідрогену пероксиду (рис.1.7) є сильно полярною (дипольний момент $7,1 \text{ Д}$), що сприяє виникненню міжмолекулярних водневих зв'язків. Наявність неподілених пар електронів у атомах кисню є передумовою утворення донорно-акцепторних зв'язків гідрогену пероксиду з частинками – акцепторами електронів.

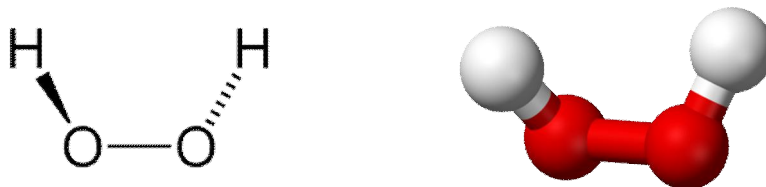
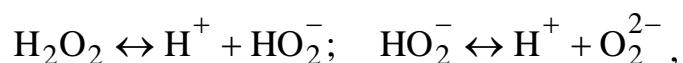


Рисунок 1.7 – Будова молекули гідрогену пероксиду

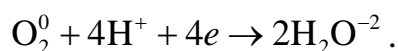
Гідроген пероксид виявляє слабкі кислотні властивості та дисоціює за двома ступенями:



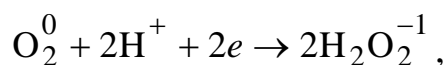
(перша константа дисоціації $K_{\text{д}}=1,4 \cdot 10^{-12}$), однак дисоціація за другим ступенем у водних розчинах майже не відбувається.

Гідрогену пероксид відносять до реактивної форми кисню, яка є важливим побічним продуктом метаболізму, але при надмірному утворенні в клітині викликає оксидативний стрес. Деякі ферменти окисно-відновних реакцій (глюкозооксидаза) утворюють H_2O_2 , який може виконувати захисну функцію як бактерицидний агент. У клітинах ссавців відсутні ферменти, здатні відновлювати кисень до пероксид-іона, але деякі ферментні системи (ксантинооксидаза, НАД(Ф)Н-оксидаза, циклоксигеназа тощо) продукують надпероксид, який спонтанно або під дією ферменту *супероксиддисмутази* (СОД) перетворюється на H_2O_2 .

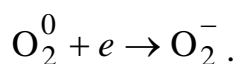
У мітохондріях атоми гідрогену у складі відновлених *коферментів* (невеликі небілкові молекули, що вільно зв'язуються з ферментом та важливі для його каталітичної активності) передають свої електрони кисню O_2 через субстрати ланцюгу термінального окиснення. На молекулу O_2 передаються 4 електрони, а з водного середовища залучаються 4 іони H^+ та відбувається брутто реакція утворення води:



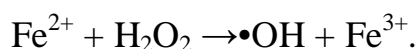
Для клітини дуже важливо утворення саме води, а не часткове відновлення кисню до гідрогену пероксиду



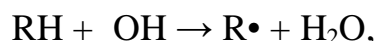
або радикала надпероксиду



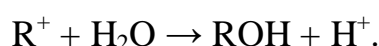
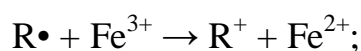
Процес розкладання гідрогену пероксиду значно прискорюється за присутності солей важких металів і призводить до утворення радикалів, найважливішими з яких є гідроксидний $\text{HO}\bullet$ і гідропероксидний $\text{HO}_2\bullet$, наприклад, Fe^{2+} каталізує розрив зв'язку $\text{HO}-\text{OH}$



Утворений гідроксид-радикал $\text{HO}\bullet$ у наступній стадії реагує з біоорганічною сполукою RH

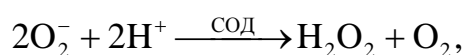


а радикал $\text{R}\bullet$ окислюється до ROH :

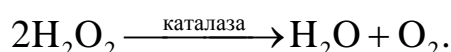


Подальший перебіг вільнорадикальної реакції заміщення призводить до утворення продуктів з більшою кількістю груп OH . Аналогічно діють радикали $\text{HO}_2\bullet$ і $\text{O}_2^-\bullet$.

Токсичність гідрогену пероксиду та надпероксиду обумовлена їх здатністю пошкоджувати ліпідний шар клітинних мембран. *Аеробні клітини* (потребують для свого функціонування і розвитку кисень) захищають себе від руйнування за допомогою ферментів каталази та СОД. За присутності купрумвмісного ферменту СОД супероксидний радикал перетворюється на гідроген пероксид і кисень:



а під дією каталази гідрогену пероксид перетворюється на воду та кисень:



Кисень, що вивільнюється, бере участь у процесах біологічного окиснення.

В медичній практиці гідрогену пероксид використовують здебільшого як зовнішній бактерицидний засіб. Дія H_2O_2 ґрунтується на його окислювальній здатності та безпеці продукту відновлення – води. Кисень, що виділяється при обробленні ран, відіграє подвійну роль: по-перше, здійснює проти-мікробну, дезодоруючу і депігментуючу дію; по-друге, утворює піну, яка сприяє переходу частинок тканинного розпаду до змуленого стану та очищенню ран.

Як фармакопейний препарат застосовують 3 %-й водний розчин H_2O_2 , 6 %-й використовують для знебарвлення волосся та відбілювання зубів (втім, ефект в обох випадках ґрунтується на окисненні, а відповідно, руйнуванні

тканин), а 30 %-й – при лікуванні бородавчатої форми червоного плескатоного лишая та видаленні юнацьких бородавок.

1.3. Біологічна роль і використання в медицині p^1 -елементів

У головній підгрупі третьої групи періодичної системи елементів розташовані метали і неметали, які за будовою зовнішнього електронного рівня відносять до p^1 -елементів (рис. 1.7).

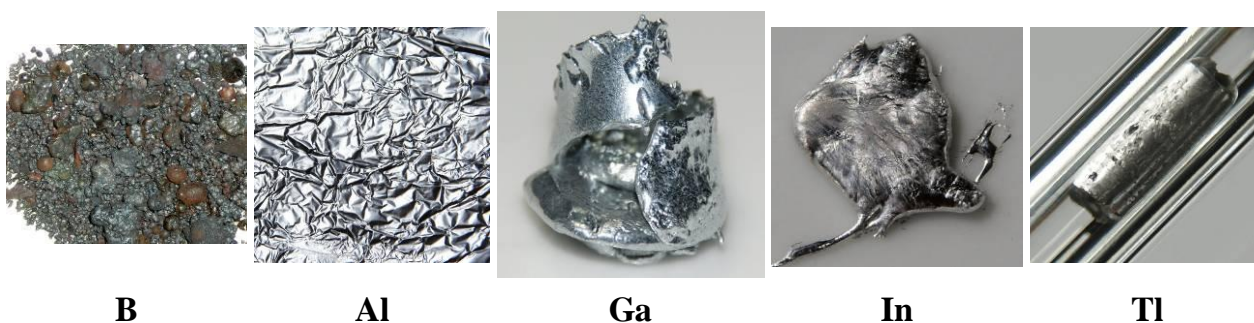


Рисунок 1.8 – p^1 -елементи ПСЕ

Бор відносять до домішкових мікроелементів (масова частка в організмі людини 10^{-5} %). Бор накопичується головним чином у легенях (0,34 мг), щитоподібній залозі (0,30 мг), селезінці (0,26 мг), печінці, мозку (0,22 мг), нирках, серцевому м'язі (0,21 мг) (рис.1.8, а). Біологічна дія бору ще недостатньо досліджена, але відомо, що він входить до складу зубів і кісток у вигляді важкорозчинних солей боратної кислоти з катіонами металів. Втім, надлишок бору шкідливий для організму людини, оскільки він дезактивує ферменти і гормони: *амілазу* (розщеплює крохмаль і глікоген з утворенням декстринів, мальтози і глюкози), *протеїназу* (каталізує розщеплення харчових та тканинних білків до амінокислот шляхом гідролізу пептидних зв'язків), *адреналін*. Імовірно зниження активності адреналіну (гормону мозкової речовини надниркових залоз), який є похідною поліфенолу, пов'язано з його взаємодією з ортоборатною кислотою.

Відомо, що бор необхідний для вищих рослин та деяких тварин, але дані щодо його біологічної ролі суперечливі. Відзначено його участь у карбонфосфатному обміні, взаємодію з рядом біологічно активних сполук (вуглеводами, ферментами, вітамінами, гормонами). Втім споживання харчових продуктів зі значним вмістом бору порушує обмін вуглеводів і білків у організмі, що спри-

чиняє *ендемичні* (виникають унаслідок нестатку або надлишку в ґрунті, воді і кормах життєво необхідних хімічних елементів) кишкові хвороби – ентерити.

Алюміній за вмістом в організмі людини (10^{-5} %) відносять також до домішкових мікроелементів. Алюміній концентрується головним чином у сироватці крові, легенях, печінці, кістках, нирках, нігтях, волоссі, входить до структури нервових оболонок мозку людини (рис.1.8, б).

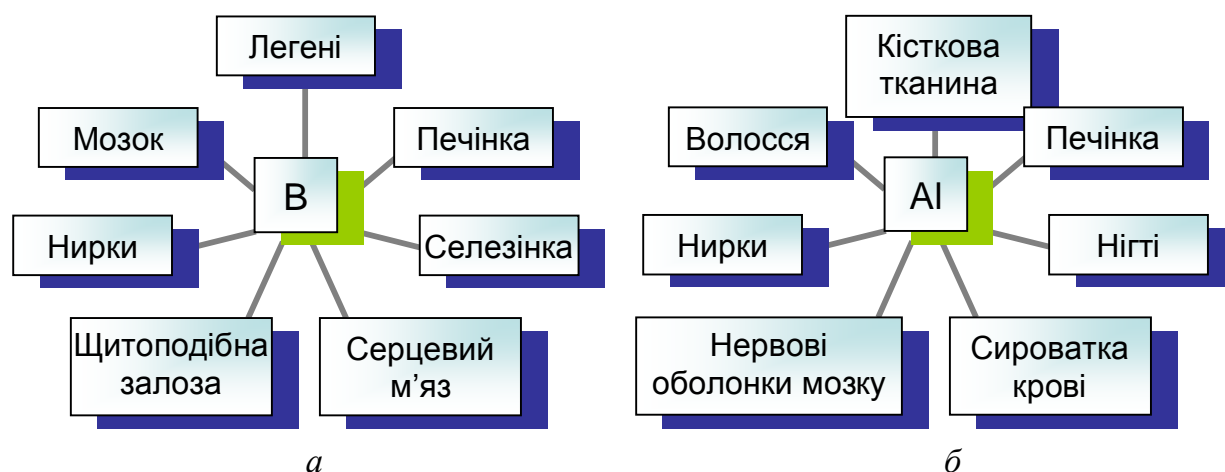


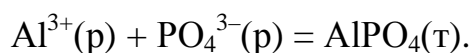
Рисунок 1.8 – Розміщення бору (а) та алюмінію (б) в організмі людини

Добове споживання алюмінію людиною становить 47 мг. Він впливає на розвиток епітеліальної і сполучних тканин, регенерацію кісткових тканин, обмін фосфору. Утворення малорозчинного фосфату відіграє важливу роль у життєдіяльності організмів, а засвоєння фосфору зменшується за присутності катіонів Al^{3+} внаслідок утворення у кишечнику малорозчинного алюмінію фосфату. Це необхідно враховувати при призначенні препаратів алюмінію, наприклад, засобів проти підвищеної кислотності шлунку $Al(OH)_3$.

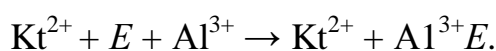
У шлунку алюмінію гідроксид утворює гель, який нейтралізує оксоній-іони (H_3O^+) шлункового соку



а вивільнені іони Al^{3+} переходять до малорозчинного алюмінію фосфату



Алюміній впливає на ферментативні процеси, у більшості випадків заміщуючи катіони (Kt^{2+}) активатори ферментів E , наприклад, іони Mg^{2+} , Ca^{2+} :



Така взаємозамінність стає можливою завдяки подібності деяких властивостей іонів Al^{3+} і Mg^{2+} , Ca^{2+} . Наприклад, іони Al^{3+} і Mg^{2+} мають близькі радіуси $\Delta_r(\text{Al}^{3+}-\text{Mg}^{2+}) = 23$ нм, однакові координаційні числа – 6. Крім того, іони Al^{3+} і Ca^{2+} близькі за енергіями іонізації $\Delta E = 12,2$ кДж/моль.

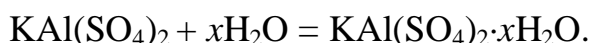
Надлишок алюмінію в організмі гальмує синтез гемоглобіну, оскільки завдяки досить високим акцепторним властивостям Al блокує активні центри ферментів, що беруть участь у кровотворенні. Є відомості, що алюміній каталізує реакцію *трансамінування* (перенесення NH_2 -групи).

У медичній практиці як в'язучі препарати застосовують калію-алюмінію сульфату кристалогідрат (галун алюмокалієвий) $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ і палений галун $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$, який одержують нагріванням алюмокалієвого галуна при температурі не вище за 433 К. Фармакологічна дія солей алюмінію ґрунтується на утворенні гелеподібних комплексів Al^{3+} з простими білками:



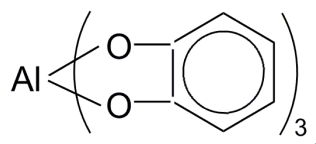
що забезпечує загибель мікробних клітин і знижує запалювальну реакцію.

Галуни використовують для полоскання, промивання і примочування при запаленнях слизових оболонок і шкіри. Крім того, цей препарат застосовують як кровоспинний при порізах (для згортання крові). Палений галун використовують у вигляді присипок як в'язуче й осушник при пітливісті ніг, оскільки препарат повільно поглинає воду:



Рідина Бурова – 8 %-й розчин $\text{Al}(\text{CH}_3\text{COO})_3$, є також в'язучим засобом.

У живих організмах алюміній утворює хелатні комплексні сполуки з біолігандами (оксікислотами, поліфенолами, вуглеводами, ліпідами) за рахунок координації з атомами кисню. Наприклад, з поліфенолами Al^{3+} формує комплекси складу



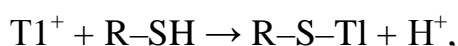
У стоматологічній практиці застосовують білу глину (каолін) $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, яка входить до складу цементів, які є тимчасовим матеріалом для пломбування, а також штампування коронок.

Сполуки галію, індію і, особливо, талію є токсичними.

Галій – мікроелемент із вмістом в організмі людини 10^{-6} – 10^{-5} %, біологічна роль якого не з'ясована.

Індій – достовірних відомостей щодо його вмісту та біологічної ролі наразі немає.

Талій – один з найбільш токсичних елементів. Це пояснюється тим, що іон Tl^+ схильний, подібно до Ag^+ , утворювати міцні сполуки з сульфурвмісними лігандами:



внаслідок чого пригнічується активність відповідних ферментів. Потрапляння до організму навіть мізерної кількості сполук Tl^+ викликають випадіння волосся.

Близькість радіусів іонів K^+ і Tl^+ ($\Delta_r = 11$ нм) обумовлює подібність їх хімічних властивостей, тому вони здатні заміщувати один одного у ферментах. Тому ферменти піруваткіназа і діолдегідратаза активуються не тільки іонами K^+ , а й іонами Tl^+ (Tl^+ заміщує K^+ у каталітичному центрі ферменту). Крім того, іони Tl^+ подібно до K^+ можуть накопичуватись у еритроцитах.

При отруєнні сполуками Tl^+ як протиотрутний препарат використовують сульфурвмісну амінокислоту цистеїн



Таким чином, біологічна активність р-елементів IIIA-групи обумовлена, головним чином, їх здатністю до утворення комплексів з оксигенвмісними лігандами та нерозчинних фосфатів.

1.4. Дослідна частина

Реактиви:

- розчини солей: феруму (III) хлорид, калію роданід, (натрію, кальцію, купруму, алюмінію, магнію) сульфат, натрію фосфат, натрію фторид, натрію тетраборат, натрію гідрокарбонат, (кальцію, магнію, стронцію, барію) хлорид;
- концентровані розчини натрію гідроксиду та сульфатної кислоти, розчини хлоридної кислоти та натрію гідроксиду концентраціями по 0,25 моль/л;
- ошурки магнію та алюмінію;
- сухі солі $NaCl$, Na_2CO_3 , Na_3PO_4 , $NaHCO_3$, NaH_2PO_4 , KCl , $MgCl_2$, $CaCl_2$,

$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Na}_4\text{B}_2\text{O}_7$;

- розчин натрію ЕДТА;
- аміачний буферний розчин;
- індикатор еріохром чорний, універсальний індикатор;
- гліцерин.

Дослід 1. Одержання та властивості молекулярного і атомарного гідрогену.

Візьміть 3 пробірки. У першій з них проведіть реакцію між феруму (III) хлоридом та калію роданідом і відмітьте колір продуктів реакції. У другу пробірку налейте 3–4 мл 30 %-го розчину натрію гідроксиду, помістіть в нього 2–3 стружки алюмінію і закрийте пробірку пробкою з газовідводною трубкою, яку опустіть у першу пробірку. Відмітьте зміну кольору реакційної суміші під дією дигідрогену, що утворюється у другій пробірці.

Для вивчення властивостей атомарного гідрогену підготуйте реакційну суміш феруму (III) хлориду та калію роданіду, підкислену хлоридною кислотою, та помістіть в неї ошурок магнію. Відмітьте швидкість знебарвлення реакційної суміші. Порівняйте реакційну активність молекулярного і атомарного гідрогену.

Дослід 2. Гідроліз солей.

2.1. В окремі пробірки внесіть потрошку сухих солей: *макроелементів*: NaCl , Na_2CO_3 , Na_3PO_4 , NaHCO_3 , NaH_2PO_4 , KCl , MgCl_2 , CaCl_2 ; *мікроелементів*: $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$, $\text{Na}_4\text{B}_2\text{O}_7$; *токсичних елементів*: BaCl_2 , SrCl_2 . Прилийте у кожну пробірку по 1–2 мл води. Визначте рН середовища універсальним індикатором.

Результати дослідів оформіть у вигляді табл. 1.1.

Як пов'язана реакція середовища у розчині натрію тетраборату з його антисептичною дією?

2.2. Визначте хімізм дії розчину питної соди для нейтралізації надлишку хлоридної кислоти у шлунку, для чого у пробірку налейте розведений удвічі розчин хлоридної кислоти та універсальним індикатором визначте його рН. Додайте розчин питної соди та знов виміряйте рН.

Дослід 3. Дослідження умов утворення осадів макро- та мікроелементів.

3.1. У пробірки налейте окремо розчини солей кальцію, магнію, стронцію, барію та додайте розчин натрію сульфату. Спостерігайте утворення осадів та їх колір. Аналогічні дослідів проведіть, додаючи до розчинів досліджу-

ваних солей розчини натрію карбонату, фосфату, фториду. Проаналізуйте відповідні величини добутку розчинності ДР (додаток А) та визначте, які катіони: Ca^{+2} , Mg^{+2} , Sr^{+2} , Ba^{+2} , Al^{+3} виграють у конкуренції за сульфат-, карбонат-, фосфат- та фторид-аніони.

На підставі ДР аргументуйте, чому макроелементи Са і Mg в основному формують скелет людини.

3.2. У дві пробірки внесіть 1–2 мл насиченого розчину бури та додайте по декілька крапель розчинів сульфатів купруму і алюмінію. Відмітьте кольори осадів складу CuOHBO_2 та $\text{Al}(\text{OH})_3$. Напишіть рівняння хімічних реакцій, враховуючи, що в них бере участь вода і утворюється борна кислота.

Таблиця 1.1 – Результати дослідів

№ з/п	Формула солі	Колір індикатора	Кислотність середовища	pH
<i>Макроелементи</i>				
1	NaCl			
2	Na ₂ CO ₃			
3	Na ₃ PO ₄			
4	KCl			
5	MgCl ₂			
6	CaCl ₂			
<i>Мікроелементи</i>				
7	Al ₂ (SO ₄) ₃			
8	Na ₄ B ₂ O ₇			
<i>Токсичні елементи</i>				
9	BaCl ₂			
10	SrCl ₂			

Дослід 4. Дослідження конкуруючих гетерогенних процесів за участю токсичних елементів.

4.1. У пробірку налейте 2 мл розчину стронцію хлориду та 2 мл насиченого розчину магнію сульфату. Вміст пробірки нагрійте майже до кипіння, а потім залиште на 10–15 хвилин. Свої спостереження підтвердіть значеннями добутку розчинності стронцію і кальцію сульфатів. Який іон виграє в конкуренції за сульфат-аніон?

4.2. Аналогічним шляхом отримайте осад барію сульфату. Перевірте, чи розчинюється він у хлоридній кислоті. Визначте на підставі значення

ДР(BaSO_4) та реакції з хлоридною кислотою, чому цю отруйну речовину можна використовувати при рентгенографії шлунку.

Чи підтверджує ваш аналіз небезпечність потрапляння в організм людини отруйних елементів Sr^{+2} , Ba^{+2} .

Дослід 5. Вивчення сумісних гетерогенних та лігандообмінних рівноваг сполук токсичних елементів.

У дві пробірки внесіть по 3–4 краплі розчину барію хлориду і додайте по краплях розчин натрію карбонату до утворення осаду. Потім в одну з пробірок додайте по краплях концентрований розчин лугу, а у другу – розчин натрію ЕДТА. Запишіть спостереження та рівняння хімічних реакцій.

Дослід 6. Конкуруючі реакції утворення комплексів кальцію та магнію. (Вивчення властивостей комплексних сполук кальцію).

У пробірку внесіть 1 мл розчину кальцію хлориду, додайте 1,5 мл аміачного буферного розчину ($\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$) та декілька крихточок еріохрому чорного. Вміст пробірки перемішайте та відмітьте колір реакційної суміші. Розчин розділіть на дві пробірки: одну залиште для порівняння кольору, а до другої по краплях додавайте розчин натрію ЕДТА до зміни забарвлення. Свої спостереження поясніть на підставі процесів, що перебігають у ході дослідів.

Натрію ЕДТА та еріохром чорний, що є металіндикатором, утворюють з іонами кальцію комплекси за схемами:

з металіндикатором $\text{M}^{2+} + \text{H}_2\text{X}^- \rightleftharpoons \text{MX}^- + 2\text{H}^+$, де X^{3-} – аніон, у склад якого входить структурний фрагмент еріохрому чорного;

з натрієм ЕДТА $\text{M}^{2+} + \text{H}_2\text{Y}^{2-} \rightleftharpoons \text{MY}^{2-} + 2\text{H}^+$, де Y^{4-} – аніон ЕДТА.

У висновку до дослідів відмітьте конкуруючі частки, порівняйте стійкість комплексів, що досліджуються, конкуруючі між собою процеси та зробіть висновок про напрямок перебігу процесу, що переважає. Аналогічний дослід проведіть з розчином магнію сульфату.

Дослід 7. Одержання ортоборатної кислоти та її властивості.

7.1. В пробірку внесіть 1–2 мікрошпателі натрію тетраборату та додайте 1 мл дистильованої води. Вміст пробірки нагрійте до розчинення солі та прилийте 1–2 краплі концентрованої сульфатної кислоти. Спостерігайте утворення кристалів ортоборатної кислоти при охолодженні реакційної суміші. Напишіть рівняння реакції одержання ортоборатної кислоти.

7.2. У двох пробірках отримайте розчини ортоборатної кислоти. В одній пробірці визначте рН розчину універсальним індикатором, у другу пробірку помістіть шматочок магнію. Спостерігайте виділення газу. Напишіть рівняння реакцій дисоціації ортоборатної кислоти та взаємодії з магнієм. За додатковими даними визначте її розчинність та константу дисоціації.

Дослід 8. Одержання глицеролового естеру боратної кислоти.

У вушко платинової проволочки візьміть декілька кристалів ортоборатної кислоти, змочіть її краплею концентрованої сульфатної кислоти та краплею гліцерину. Внесіть у полум'я газового пальника. Спостерігайте зелене забарвлення полум'я. Напишіть реакцію утворення глицеролового естеру боратної кислоти. Концентрована сульфатна кислота зв'язує воду, що утворюється та перешкоджає гідролізу естеру.

Дослід 9. Одержання алюмінію гідроксиду та його властивості.

У двох пробірках отримайте алюмінію гідроксид з алюмінію сульфату та натрію гідроксиду. Додайте до осаду у першу пробірку хлоридну кислоту, а у другу – надлишок натрію гідроксиду. Про які кислотно-основні властивості свідчать результати дослідів? До якого типу гідроксидів відносять алюмінію гідроксид? Чи можна його використовувати для нейтралізації надлишку хлоридної кислоти у шлунку?

Дослід 10. Дослідження гетерогенних та комплексоутворюючих процесів макро- і мікроелементів.

В окремих пробірках отримайте осад фосфатів кальцію та алюмінію. Порівняйте значення ДР цих речовин. У кожен пробірник додавайте по краплях розчин ЕДТА. Запишіть спостереження та поясніть їх, порівнюючи значення ДР та констант нестійкості відповідних сполук. Яка є роль алюмінію: позитивна або негативна, у зв'язуванні фосфору у живих організмах? Чи свідчать результати дослідів про те, що алюміній, утворюючи міцні комплекси, може блокувати активні центри у живих організмах?

1.5. Питання та вправи для контролю

1. Визначте масу кальцію хлориду, який необхідний для зв'язування токсичних оксалат-іонів кількістю речовини 0,05 моль. Вкажіть розчинність кальцію оксалату, якщо $ДР(\text{CaC}_2\text{O}_4)=2,3 \cdot 10^{-9}$?

2. Який об'єм розчину натрію етилендіамінтетрацетату концентрацією 0,1 моль/дм³ необхідний для зв'язування радіоактивного ⁹⁰Sr у комплекс складу [SrY]²⁻ кількістю речовини 1,5 моль? ($K_n = 1,0 \cdot 10^{-9}$)?

3. Рідину Бурова (розчин з масовою часткою $\omega(\text{Al}(\text{CH}_3\text{COO})_3) = 8 \%$, $\rho = 1,04 \text{ г/см}^3$) використовують як в'язучий засіб. Проведіть розрахунки, необхідні для приготування 1 дм³ рідини Бурова, маючи розчин з концентрацією $\text{Al}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ 25 % ($\rho = 1,13 \text{ г/мл}$).

4. Використовуючи значення добутоків розчинності CaCO_3 та MgCO_3 , визначте, який катіон легше утримується у кістках живих організмів. Яка розчинність (г/дм³) MgCO_3 у воді та у розчині магнію хлориду концентрацією 0,1 моль/дм³?

5. Визначте розчинність CaCO_3 та $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ на підставі значень добутоків розчинності цих сполук. Утворення якої сполуки більш імовірно при однакових концентраціях відповідних іонів?

6. Чи можна кип'ятити розчин соди в алюмінієвому посуді? Яка маса алюмінію може перейти у розчин, якщо концентрація розчину соди складає 15 % ($\rho = 1,16 \text{ г/см}^3$), а об'єм 1 дм³? Чи досягне концентрація Al^{3+} гранично допустима концентрація ГДК, значення якої складає 0,5 мг/дм³?

7. Порівняйте значення констант нестійкості комплексів алюмінію, кальцію, магнію з ЕДТА (додаток Б). Якої концентрації катіонів достатньо для утворення комплексів при заданій концентрації ЕДТА 0,001 моль/дм³?

8. Який осад: стронцію фосфату або кальцію фосфату – буде утворюватися у першу чергу при додаванні іонів стронцію і кальцію концентрацією по 10^{-3} моль/дм³ до розчину, що містить фосфат-іони концентрацією 10^{-4} моль/дм³?

9. Визначте, чи утвориться осад стронцію сульфату при зливанні рівних об'ємів розчинів стронцію нітрату та калію сульфату концентрацією по 0,001 моль/дм³.

10. Засвоєння фосфору організмом зменшується у присутності іонів Al^{3+} внаслідок утворення нерозчинного алюмінію фосфату. Визначте мінімальну концентрацію іонів Al^{3+} , необхідну для утворення осаду AlPO_4 , якщо концентрація іонів PO_4^{3-} складає 10^{-2} моль/дм³.

11. Визначте pH водного розчину, що приготовлений з 0,185 г ортоборатної кислоти у колбі об'ємом 200 см³.

12. Підтвердіть розрахунками, у якому випадку легше зв'язати іони Al^{3+} у розчині з pH 6 : іонами PO_4^{3-} (ДР = $5,75 \cdot 10^{-19}$); іонами OH^- (ДР = $1 \cdot 10^{-32}$).

13. Катіони алюмінію можуть гальмувати утворення гемоглобіну в організмі завдяки їх комплексотвірній здатності. Підтвердіть цей факт на прикладі утворення комплексу $[\text{AlEDTA}_4]^-$ та за значенням константи нестійкості визначте мінімальну концентрацію іонів Al^{3+} , необхідну для його формування, якщо концентрація фторид-іонів у розчині становить 0,01 моль/дм³.

14. Буру використовують як антисептичний засіб. Яка маса $\text{Na}_4\text{B}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ потрібна для приготування 500 г 2 %-го розчину безводного натрію тетраборату?

15. Для освітлення питної води до неї додають алюмінію сульфат. Утворюється $\text{Al}(\text{OH})_3$, хлоп'я якого сорбують завислі у воді частинки. Установіть остаточну концентрацію катіонів Al^{3+} у воді з pH 6.

РОЗДІЛ 2 БІОГЕННІ $p^{2,3}$ -ЕЛЕМЕНТИ ТА ЇХ СПОЛУКИ

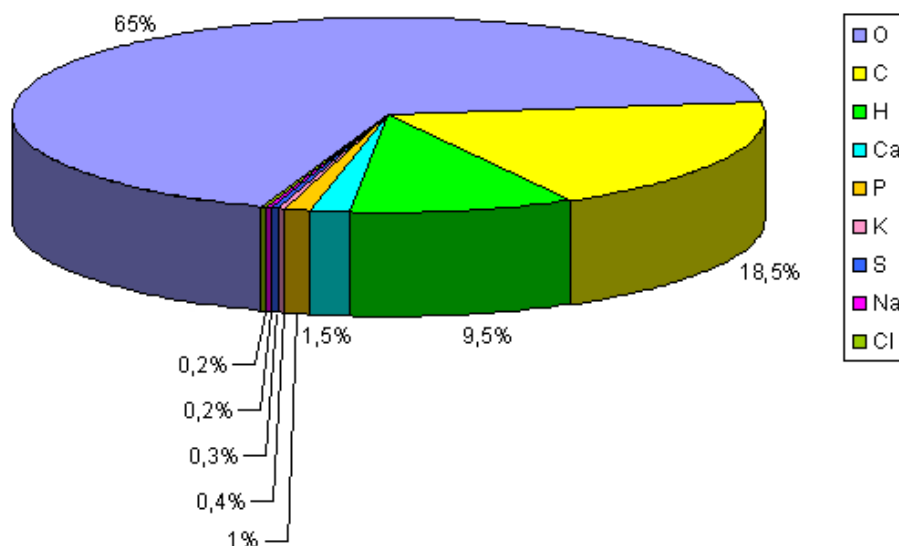


Рисунок 2.1 – Масова частка макроелементів в організмі людини

2.1. Біологічна роль і використання в медицині p^2 -елементів

Карбон. За вмістом в організмі людини (21,15 %) карбон посідає місце головного макроелементу (рис. 2.1). Електронна будова зовнішнього енергетичного рівня ($2s^2 2p^2$), розмір атома (77 пм), відносна електронегативність карбону (2,5) обумовлюють здатність до утворення лінійних і просторових гомоланцюгів, а також малополярних ковалентних зв'язків з біогенними елементами (гідрогеном, киснем, нітрогеном, сульфуром).

Карбон входить до складу всіх тканин і клітин у вигляді білків, жирів, вуглеводів, вітамінів, гормонів (рис. 2.2), тобто, з біологічної точки зору, карбон є органогеном **номер 1**.

Серед біологічно важливих неорганічних сполук карбону привертають увагу його оксиди: CO_2 і CO . Карбон (IV) оксид є кислотним і при розчиненні

ні у воді ($0,03 \text{ моль/дм}^3$ при 298 K) утворює слабку карбонову кислоту ($K_{d1}=4,2 \cdot 10^{-7}$, $K_{d2}=4,8 \cdot 10^{-11}$)



У тканинах організму карбон (IV) оксид утворюється у процесі метаболізму та відіграє важливу роль у регулюванні дихання та кровообігу. Оксид CO_2 є фізіологічним стимулятором дихальних центрів, але якщо його концентрація у крові перевищує 10 %, виникає сильний ацидоз (зниження pH), задишка та параліч дихального центру.

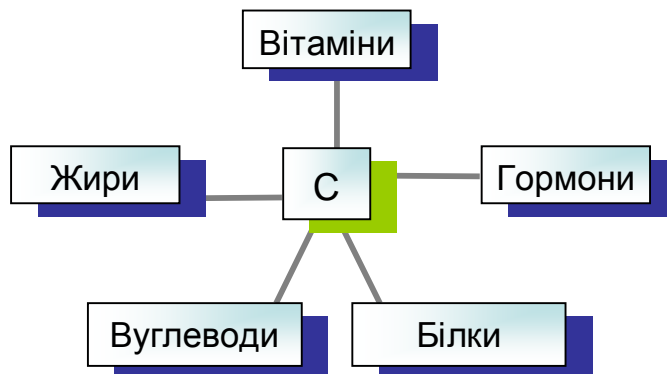
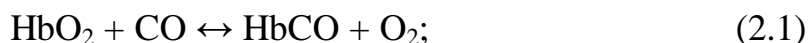


Рисунок 2.2 – Схема присутності карбону в живому організмі

Карбону (II) оксид (чадний газ) – **токсична** та вельми небезпечна речовина, яка виникає не тільки при неповному згорянні палива, але і у процесі кровотворення в організмі людини – так званий ендогенний карбон (II), зокрема доросла людина за добу видихає близько $10 \text{ см}^3 \text{ CO}$.

Токсичність CO обумовлена його високими донорними властивостями і, зокрема, спорідненістю до феруму (II), внаслідок чого відбувається оборотна хімічна взаємодія як з окисненим HbO_2 , так і з відновленим Hb гемоглобіном:



з утворенням карбоніл-гемоглобіну HbCO . Останній не може бути акцептором електронів, тому припиняється перенесення кисню від легень до тканин.

Оскільки реакція (2.1) є оборотною, то підвищення парціального тиску O_2 у середовищі сприятиме дисоціації карбоніл-гемоглобіну і видаленню CO з організму – рівновага (2.1) зсувається у бік зворотної реакції за принципом Ле Шательє. Наразі відомі лікарські засоби, які використовують як *антидоти* (протиотрута) при отруєнні чадним газом: введення відновленого заліза зна-

чно пришвидшує виведення CO з організму, імовірно, у вигляді феруму пентакарбонілу $\text{Fe}(\text{CO})_5$.

Біологічний колообіг карбону пов'язаний з життєдіяльністю організмів: карбон у вигляді CO_2 поглинається із тропосфери рослинами. Потім із біосфери знову повертається в геосферу: з рослинами карбон потрапляє до організму тварин та людини, а потім при гнитті тваринних та рослинних матеріалів – до ґрунту, і у вигляді CO_2 – до атмосфери (рис. 2.3).

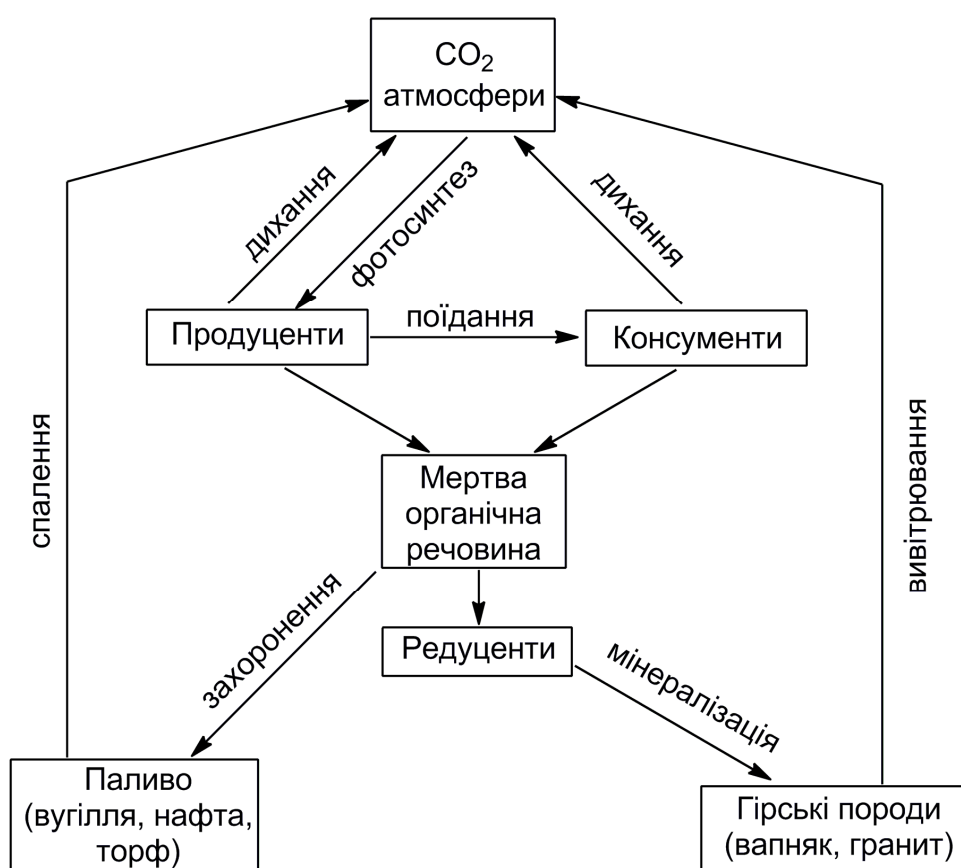


Рисунок 2.3 – Біологічний цикл карбону: *продуценти* (автотрофи) – організми, здатні синтезувати органічні речовини з неорганічних; *редуценти* (сапротрофи) – організми, які руйнують відмерлі частини рослин і тварин і перетворюють їх на неорганічні або простіші органічні сполуки; *консументи* (гетеротрофи) – організми, які споживають готові органічні речовини, створені автотрофами.

Карбон відіграє важливу роль в утворенні живої речовини біосфери: карбон (IV) оксид з атмосфери у процесі фотосинтезу, який здійснюють зелені рослини, асимілюється і перетворюється на численні різноманітні органічні сполуки рослин. Рослинні організми, особливо нижчі мікроорганізми,

морський фітопланктон, завдяки виключній швидкості розмноження, виробляють на рік близько $1,5 \cdot 10^7$ т карбону у вигляді органічної маси. Рослини часто поїдаються тваринами, і в остаточному підсумку органічна речовина в результаті дихання організмів, розкладу їхніх трупів, процесів бродіння, гниття та горіння перетворюється на карбон (IV) оксид або відкладається у вигляді *сапронелю* (органічний мул, відкладення прісних континентальних водоймищ), гумусу, торфу, які, у свою чергу, дають початок багатьом іншим *каустобіолітам* – кам'яному вугіллю, нафті, горючим газам. Біологічний цикл карбону закінчується або окисненням і поверненням в атмосферу, або відкладенням у вигляді вугілля або нафти.

У процесах розпаду органічних речовин величезну роль відіграють бактерії та гриби. В активному колообігу карбону бере участь дуже невелика частка всієї його маси. Величезну кількість карбонатної кислоти законсервовано у вигляді вапняків та інших порід.

Між карбону (IV) оксидом атмосфери і води океану, у свою чергу, існує рухома рівновага. Водні організми поглинають кальцій карбонат, утворюють свої кістяки, а потім з них утворюються пласти вапняків. Із атмосфери було вилучено і поховано в десятки тисяч разів більше карбон (IV) оксиду, ніж в ній перебуває зараз. Атмосфера поповнюється карбон (IV) оксидом завдяки процесам розкладу органічної речовини, карбонатів тощо, а також у результаті індустріальної діяльності людини. Особливо потужним джерелом є вулкани, гази яких складаються головним чином із карбон (IV) оксиду та водяної пари. Життя на Землі і газовий баланс атмосфери підтримуються відносно невеликою кількістю карбону, що бере участь у малому колообігу і міститься в тканинах рослин ($5 \cdot 10^{11}$ т) та тварин ($5 \cdot 10^{16}$ т).

Силіцій за вмістом у організмі людини (10^{-3} %) є домішковим мікроелементом. Переважна більшість силіцію зосереджена у печінці, наднирковій залозі, волоссі, кришталику ока (рис. 2.4).

Нещодавно встановлено, що силіцій міститься у шкірі, хрящах, зв'язках ссавців і входить до складу *глікозаміногліканів* (застаріла назва *мукополісахариди*, лінійні полісахариди, які складаються з уронової кислоти та аміноцукру в сульфованому або нессульфованому вигляді), утворюючи міцні ефірні

зв'язки за рахунок взаємодії ортосилікатної кислоти з гідроксид-групами вуглеводів.

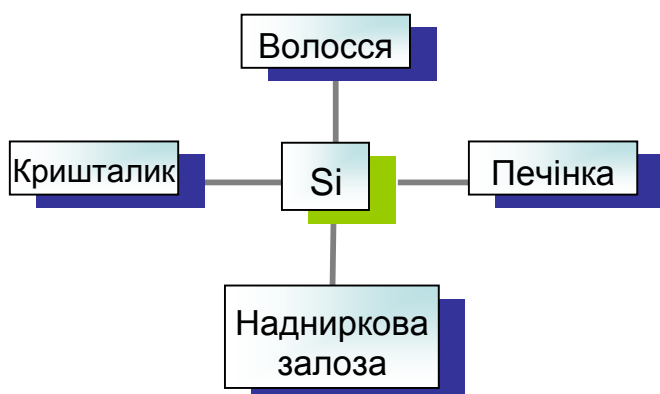


Рисунок 2.4 – Знаходження силіцію в живому організмі

Оскільки силіцію (IV) оксид нерозчинний у воді, то до організму він потрапляє не стільки через травний тракт, скільки повітряним шляхом через легені у вигляді пилу SiO_2 .

З порушенням обміну силіцію пов'язують виникнення гіпертонії, ревматизму, виразкової хвороби, анемії.

На відміну від карбону, силіцій у біомолекулах зв'язаний лише з атомами кисню (Si-O), оскільки енергія цього зв'язку суттєво перевищує всі інші (Si-H , Si-C , Si-S тощо).

В медичній практиці застосовують силіцію (IV) карбід SiC (карборунд) для шліфування пломб і пластмасових протезів. Силіцію (IV) оксид SiO_2 входить до складу силікатних цементів.

Слід відзначити, що пил, до складу якого входять частинки карбону, силіцію (IV) оксиду, алюмінію, при систематичному впливі на легені викликають захворювання на пневмоконіоз: при дії вуглецевого пилу – антракоз (професійна хвороба шахтарів); SiO_2 викликає силікоз; алюмінієвий пил – алюміноз. Припускають, що механізм розвитку захворювань при тривалому контакті силікатного пилу з біологічними рідинами полягає в утворенні гелеподібної полісилікатної кислоти, відкладення якої у клітинах веде до їх загибелі.

Германій за вмістом у організмі людини (10^{-5} – 10^{-6} %) є мікроелементом, біологічна роль якого не з'ясована. Відомо, що сполуки германію малотоксичні та посилюють процеси кровотворення у кістковому мозку.

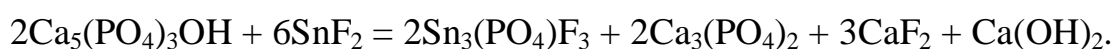
Станум за вмістом в організмі (10^{-4} %) є мікроелементом, а відомості про його біологічну роль суперечливі.

Станум потрапляє у кров людини з продуктами, консервованими у жерстяних банках, вкритих тонким шаром цього металу, оскільки розчиняється у

кислому середовищі. Вважають, що його дія переважно негативна, але встановлено, що в незначній кількості він стимулює ріст щурів, втім дію на людину необхідно ретельно вивчати.

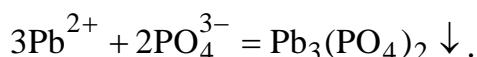
В медицині використовують пломбувальні матеріали, які містять станум, наприклад срібну амальгаму (28 % Sn).

Застосування стануму фториду як протикарієсного засобу ґрунтується на перетворенні гідроксилапатиту у $\text{Sn}_2\text{PO}_4(\text{OH})$ за низької концентрації SnF_2 або на $\text{Sn}_3(\text{PO}_4)\text{F}_3$ за високої концентрації SnF_2 :



Плюмбум і його сполуки, особливо органічні, вельми токсичні та впливають на синтез білка, енергетичний баланс клітини і її генетичний апарат за денатураційним механізмом. Присутність плюмбуму у продуктах харчування викликає розвиток карієсу.

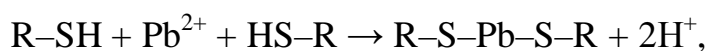
Плюмбум поступово накопичується у рослинах і тканинах тварин у результаті забруднення оточуючого середовища викидами підприємств та автотранспорту. Людина щодобово одержує до 100 мкг плюмбуму з їжею, водою, повітрям. Плюмбум здебільшого депонується у скелеті (до 90 %) у вигляді важкорозчинного фосфату



Масова частка свинцю в організмі людини на перевищує 10^{-6} %, а безпечним вважають добове потрапляння 0,2–2,0 мг плюмбуму.

Плюмбум та його сполуки переважно діють на нервово-судинну систему і безпосередньо на кров. Хімізм токсичної дії складний і обумовлений високою акцепторною (комплексотвірною) здатністю іонів Pb^{2+} порівняно із катіонами інших р-елементів IVA-групи і спорідненістю Pb^{2+} до біолігандів.

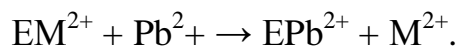
Іони Pb^{2+} блокують сульфгідрильні групи $-\text{SH}$ білків у молекулах ферментів



які беруть участь у синтезі порфіринів, що регулюють синтез гема (небілкова простетична група гемоглобіну та цитохромів, що містить йон Fe^{2+} , закріпле-

ний координаційними зв'язками в центрі великого гетероциклічного органічного кільця – порфірину) й інших біомолекул.

Часто іони Pb^{2+} витісняють природні іони металів-активаторів M^{2+} , інгібуючи металоферменти EM^{2+} за реакцією



Внаслідок реакції з цитоплазмою мікробних клітин і тканин іони плюмбуму утворюють гелеподібні *альбумінати* (похідні білка альбуміну), тому в невеликих дозах викликають в'яжучий ефект (гелефікацію білків). Утворення гелей ускладнює проникнення мікробів до клітин і знижує запалення, на чому і ґрунтується дія так званих свинцевих примочок. При зростанні концентрації іонів Pb^{2+} утворення альбумінатів стає необоротним, тому препарати плюмбуму (II) назначають виключно для зовнішнього застосування. При всмоктуванні у шлунково-кишковий тракт або дихальні шляхи виявляється висока токсичність плюмбуму.

У медичній практиці як зовнішній антисептичний засіб використовують: плюмбуму ацетат $Pb(CH_3COO)_2 \cdot 3H_2O$ (примочки) і плюмбуму (II) оксид PbO (входить до складу пластиру свинцевого простого).

Таким чином, р-елементи IVA-групи різко відрізняються як за вмістом у організмі людини, так і за біологічною функцією. Макроелемент карбон відіграє головну роль у життєдіяльності організмів; мікроелемент силіцій, імовірно, необхідний для життя; роль мікроелемента германію не з'ясована, в той час, як олово і плюмбум є токсинами. Слід пам'ятати, що токсичність сполук елементів IVA-групи зростає зі збільшенням порядкового номера та атомної маси.

2.2. Біологічна роль і використання в медицині p^3 -елементів

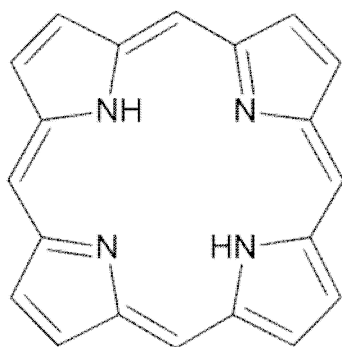
Вміст p^3 -елементів у організмі людини і їх біологічні функції (табл.2.1) суттєво відрізняються і змінюються зі збільшенням порядкового номера.

Нітроген є одним з найважливіших біогенних елементів, оскільки входить до складу амінокислот і білків, нуклеотидів і нуклеїнових кислот, вітамінів, гормонів, в яких утворює полярні ковалентні зв'язки з атомами гідрогену та карбону в біомолекулах.

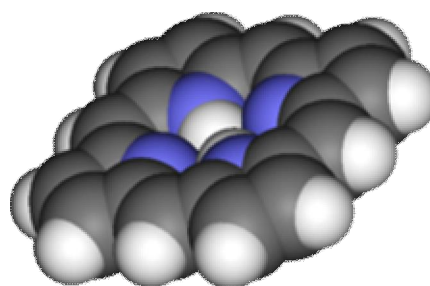
Різноманітність і фізіологічні властивості білків обумовлені тим, що вони є продуктом поліконденсації амінокислот, які у певному порядку сполучання утворюють пептидні зв'язки за рахунок взаємодії кінцевих аміно- NH_2 (основні властивості) і карбоксильних груп COOH (кислотні властивості). В багатьох біонеорганічних комплексах – металоферментах – нітроген виконує роль донора електронів і поєднує неорганічну і органічну частини молекули. Одним з фізіологічно найважливіших нітрогенвмісних біолігандів є порфірин (рис.2.5), який входить до складу гемоглобіну.

Таблиця 2.1 – Вміст р³-елементів у організмі людини

Елемент	Вміст в організмі людини, %	Природа	Значущість
Нітроген	3,10	неметал	макроелемент органоген
Фосфор	0,95	неметал	макроелемент органоген
Арсен	$1 \cdot 10^{-6}$	металоїд	мікроелемент
Сурма	10^{-5}	металоїд	мікроелемент
Вісмут	10^{-5}	метал	мікроелемент



a



б

**Рисунок 2.5 – Найпростіший порфірин – порфін (а)
і 3D-модель молекули порфіну (б)**

Біогенний нітроген здійснює кругообіг за схемою (рис.2.6). Рослини відновлюють нітроген з нітратів (1), утворюючи амінокислоти, а також здатні засвоювати амоніак. Перехід неорганічного нітрогену до органічного називають *асиміляцією*.

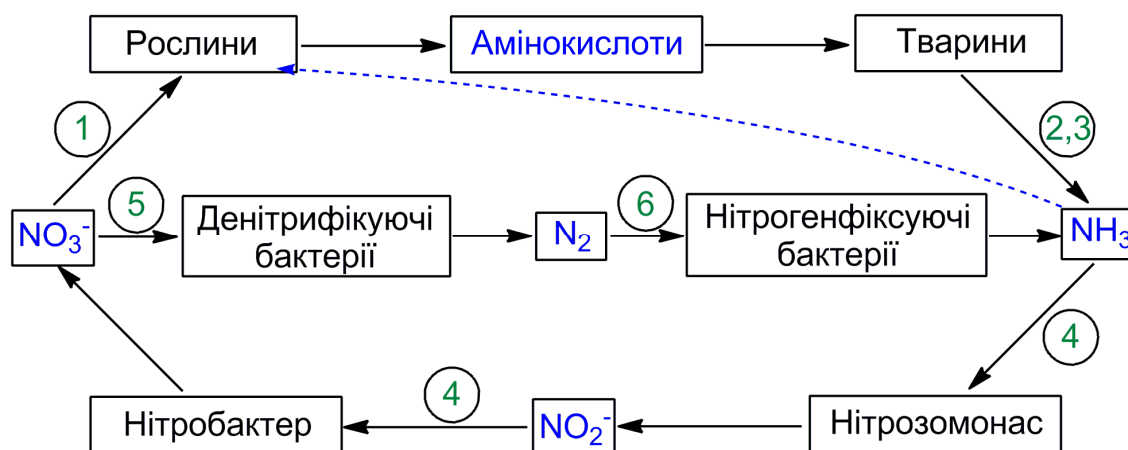


Рисунок 2.6 – Біологічний цикл нітрогену

Живі організми та більшість мікроорганізмів здатні засвоювати лише відновлений нітроген у вигляді складних сполук, зокрема, людина повинна споживати приблизно 20 незамінних нітрогенвмісних сполук, переважно – амінокислот і вітамінів. Отже, тварини одержують ці сполуки, споживаючи рослини, та виділяють нітроген у вигляді сечовини і сечової кислоти або амоніаку. Цей процес перетворення органічної форми нітрогену на неорганічну називають *мінералізацією*. Після загибелі живих істот відбувається *амоніфікація* (розкладання з виділенням амоніаку) органічного нітрогену (2, 3). Амоніак *нітрифікується* бактеріями *нітрозомонас* до нітрату (III), а бактеріями *нітробактер* – до нітрату (V) (4). Нітроген (V) знов асимілюється рослинами або виключається з кругообігу денітрифікуючими мікроорганізмами, які використовують його як акцептор електронів і протонів у процесі дихання. Ці мікроорганізми відновлюють нітрат (V) до молекулярного азоту (5), тобто здійснюють *денітрифікацію*. Кількість нітрогену в біосфері поповнюється за рахунок *нітрогенфіксації* (6) – засвоєння N_2 з повітря нітрогенфіксуючими мікроорганізмами (нітрогенбактер, клостридіум, ризобіум тощо). Цикл нітрогену відіграє надзвичайно важливу роль у біосфері.

Газоподібний азот має таку ж саму розчинність у воді, як і кисень. Надлишок азоту у крові може спричинити розвиток кесонної хвороби: при швидкому підйомі водолазів відбувається різке падіння тиску, а відповідно і знижується розчинність газів у крові, тому бульбашки азоту, що виділяється при цьому, закупорюють дрібні судини, що може викликати параліч і смерть.

Фосфор – макроелемент-органоген, оскільки він виявлений у всіх клітинах організму, є складовою багатьох біомолекул і відіграє виключно важливу роль в обміні речовин. Загальний вміст фосфору в організмі людини становить приблизно 500 г у чоловіків і 400 г у жінок. Переважна частина фосфору у вигляді кальцію фосфату (V) і гідроксилапатиту $\text{Ca}_5\text{OH}(\text{PO}_4)_3$ складає мінеральну основу кісткової тканини та скелетної мускулатури, а гідроксилапатит і фторапатит $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ – зубної емалі. Фосфор входить до складу білків (0,5–0,6 %), у вигляді фосфатів – до нуклеотидів, нуклеїнових кислот (рібонуклеїнова РНК, дезоксірібонуклеїнова ДНК), бере участь у процесах кодування і зберігання генетичної інформації, а також є важливим компонентом фосфоліпідів, що формують ліпопротеїнові мембрани клітин і субклітинних органел.

Суттєвими і різноманітними є метаболічні функції фосфору і його органічних сполук, серед яких найважливішими і поширенішими у біологічних системах слід вважати естери фосфатної кислоти – *алкілфосфати*. Ці сполуки утворюються при *фосфорилуванні* – зв’язуванні фосфатної кислоти з органічними молекулами. Для біоенергетики особливе значення мають *креатинфосфат* і *аденозинтрифосфатна* кислота – АТФ, яка містить *макроергічні* (збагачені енергією) зв’язки і служить джерелом енергії для біохімічних процесів. З їх перетвореннями пов’язані енергетичне життєзабезпечення організму, мислення та розумова діяльність. Слід відзначити, що значна кількість процесів біохімічного синтезу відбувається лише завдяки енергії, що вивільнюється при дисоціації макроергічних зв’язків АТФ та супроводжується переносом фосфату V.

У плазмі також виявлено велику частку (70 %) загального фосфору як складову органічних фосфоліпідів. Однак клінічно корисною фракцією у плазмі є неорганічний фосфор, 10 % якого пов’язано з білком, 5 % складають комплекси з кальцієм або магнієм і велика частка неорганічного фосфору плазми представлена двома фракціями ортофосфату.

У крові фосфору у 50 разів менше, ніж у клітинах. Фосфатна буферна система (розчинні солі K_2HPO_4 , KH_2PO_4) є однією з головних, що підтримують сталий рівень рН крові. Цей показник є дуже важливим, навіть незначні його змінення можуть призвести до важких порушень в організмі. Велика ча-

стина фосфору, що міститься у крові, входить до складу еритроцитів. Загальний вміст фосфору у крові становить 36–50 мг у 100 мл; в еритроцитах містяться різні сполуки органічного фосфору (60–100 мг в 100 мл еритроцитів), а у плазмі – 7,5–13 мг у 100 мл.

Обмін фосфору в організмі тісно пов'язаний з обміном кальцію, що підтверджується зменшенням кількості неорганічного фосфору при зростанні вмісту кальцію у крові (антагонізм). Фосфор всмоктується в тонкому кишечнику у вигляді неорганічного фосфату, причому ефективність цього процесу залежить від співвідношення кальцію і фосфору (оптимальне 1 : 1), а виводиться з організму – з сечею і екскрементами. Обмін фосфору (рис. 2.7) регулюють вітамін D і *паратиреоїдний* гормон (біологічно активна речовина, що секретується головними клітинами паращитоподібної залози).

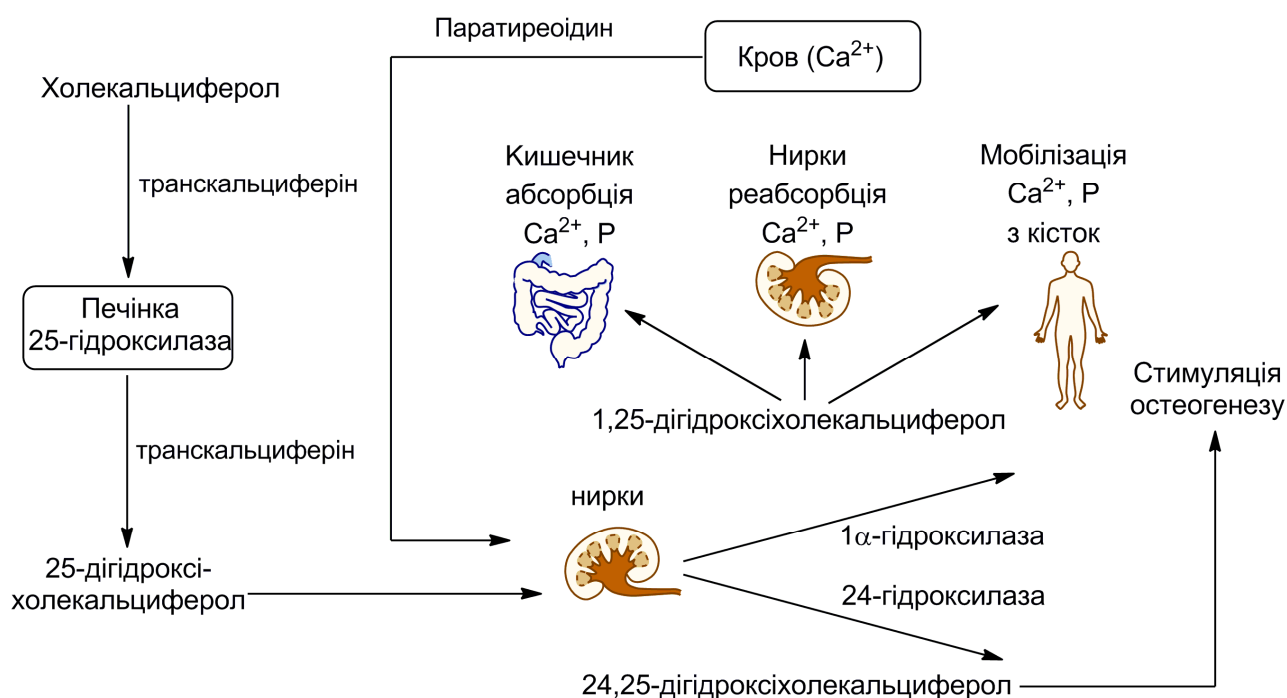


Рисунок 2.7 – Вплив кальциферолу на обмін кальцію та фосфору

Потреба дорослих у фосфорі становить 1200 мг на добу.

Фосфор поширений у харчових продуктах. Джерела їжі, що містять багато білка (м'ясо, молоко, яйця та злакові) мають високий вміст фосфору. Відносний внесок основних груп їжі до загального споживання фосфору приблизно становить: 60 % – з молока, м'яса, домашньої птиці, риби та яєць, 20 % – зі злакових і бобових, 10 % – з фруктів і соків. Алкогольні напої в се-

редньому постачають 4 % споживаного фосфору, а інші напої (кава, чай, безалкогольні напої) забезпечують 3 %. Важливим джерелом фосфору є м'ясо і риба (120–140 мг/100 г). Значним вмістом фосфору відрізняються молочні продукти, зокрема сири (до 60 мг/100 г), а також яйця (у жовтку – 470 мг/100 г). Багато фосфору в бобових (у квасолі – 504, гороху – 369 мг/100 г), в хлібі і крупах (200–300 мг на 100 г), проте засвоюваність фосфору зернових продуктів низька. З рослинних продуктів фосфор всмоктується повільніше, ніж з тваринних, оскільки залежить від багатьох факторів: рН, співвідношення між вмістом кальцію і фосфору (оптимальне для сумісного засвоєння з їжі співвідношення $P : Ca = 1 : (1-1,5)$), наявності жирних кислот, але, в першу чергу, – від вмісту вітаміну D.

Цикл фосфору є також важливим для функціонування біосфери (рис.2.8). Фосфор знаходиться у всіх частинах зелених рослин, ще більше його в плодах і насінні. Вищі організми використовують органічний фосфор, одержуючи його з рослинних джерел з їжею. Фосфор також міститься у тваринних тканинах, входить до складу білків та інших найважливіших органічних сполук, є елементом життя.

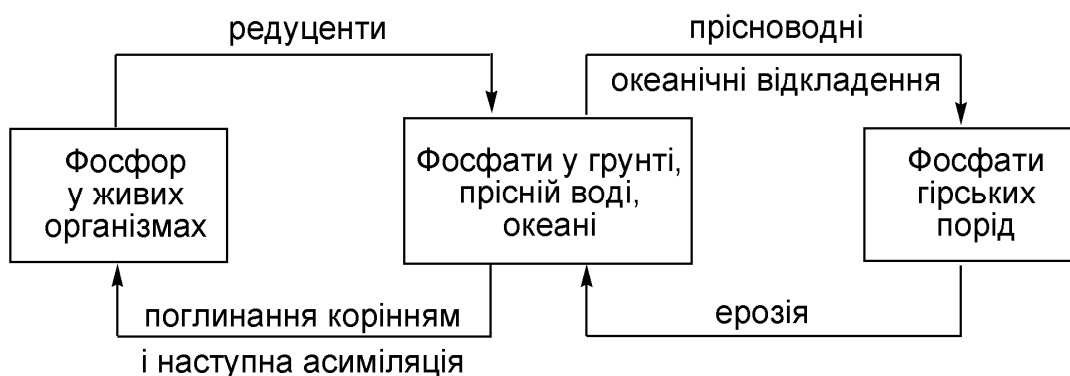


Рисунок 2.8 – Цикл фосфору у біосфері

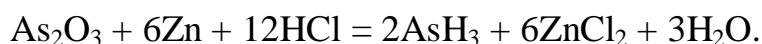
Сполуки фосфору використовують у медицині: етиленіміди фосфатної і тіофосфатної кислот – ефективні протипухлинні засоби. В той же час, фосфорорганічні сполуки, що містять зв'язок C–P, є сильними нервово-паралітичними отрутами та входять до складу бойових отруйних речовин.

При нестачі фосфору в організмі розвиваються різні захворювання кісток. Надмірне надходження фосфору призводить до розвитку підвищеного вмісту фосфору у крові, що провокує розвиток сечокам'яної хвороби. Цей

факт має велике значення у дітей молодшого віку, у них органи ще не сформовані до кінця і не можуть забезпечити його повноцінне виведення. При порушеннях обміну фосфору виникає розм'якшення кісткової тканини у дорослих і розвивається рахіт у дітей.

Арсен накопичується у печінці, нирках, селезінці, легенях, кістках, волоссі, але більшість його міститься у мозковій тканині і м'язах. Арсен протягом декількох років не виводиться повністю з кісток і волосся, що використовують у судовій експертизі для визначення імовірності отруєння відповідними сполуками.

Визначення арсену в біологічних матеріалах проводять за реакцією Марша: атомарний гідроген, що утворюється при взаємодії цинку з хлоридною кислотою, здатний відновлювати сполуки арсену до арсину AsH_3



Арсин при нагріванні газової суміші піддається внутрішньомолекулярному окисненню-відновленню



і на стінках скляної трубки утворюється чорний блискучий наліт арсену – "арсенове дзеркало". Реакція Марша вельми чутлива і дозволяє виявити до $7 \cdot 10^{-7}$ г арсену.

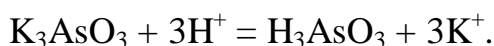
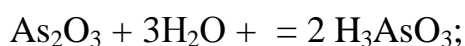
Сполуки As (V) і, особливо As (III), дуже токсичні, причому в організмі людини перші легко відновлюються до останніх. Механізм токсичної дії полягає у здатності арсену блокувати сульфгідрильні групи ($-\text{SH}$) ферментів і інших біологічних сполук. Наприклад, арсен реагує з глутатіоном – трипептидом, що складається з амінокислот: глутамінової, цистеїну і гліцину. При цьому внаслідок блокування сульфгідрильної групи глутатіон втрачає одну з важливіших біологічних функцій – відновлювати токсичні пероксиди



де R – радикал глутамат-іона.

Крім того, арсен як антиметаболіт йоду, селену і фосфору заміщує їх у біосполуках і порушує біохімічні процеси в організмі.

Смертельна доза арсену для людини становить приблизно 0,1–0,3 г, а при гострому отруєнні оксидом As_2O_3 смерть настає приблизно через 70 год. В той же час As_2O_3 (препарат білий арсен) застосовують як зовнішній засіб при кожних захворюваннях, у стоматології – для некротизації м'яких тканин зуба. Крім того, As_2O_3 у мікродозах (0,001 г на прийом) або 1 %-й розчин $\text{NaH}_2\text{AsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ призначають при анемії, виснаженні, нервових розладах. З цією ж метою використовують і розчин калію арсенату (III) (Фаулеров розчин арсену), оскільки As_2O_3 і K_3AsO_3 утворюють у кислотному середовищі шлунку арсенатну (III) кислоту



Сурма і вісмут, за класифікацією В. В. Ковальського, – мікроелементи, які постійно присутні у живих організмах, але їх фізіологічну і біохімічну функцію практично не з'ясовано.

Фізіологічна роль сурми, імовірно, подібна до арсену: іони As^{3+} та Sb^{3+} і в меншому ступені Bi^{3+} є синергістами. Відомо, що у мешканців біогеохімічних провінцій, збагачених арсеном, він накопичується сумісно з сурмою у щитовидній залозі та пригнічує її функцію, викликаючи ендемічний зоб. Синергізм арсену і сурми пов'язаний з їх здатністю до утворення сполук із сульфурвмісними лігандами. Вісмут натомість більш схильний до координації лігандів, які містять аміногрупи, тому за його присутності знижується активність ферментів аміно- і карбоксіполіпептидази.

Водорозчинним сполукам стібію (SbH_3) притаманний токсичний ефект, подібний до сполук арсену. Отруйна ж дія солей Sb (III) і Bi (III) знижується у травному тракті завдяки гідролізу з утворенням малорозчинних продуктів, які не всмоктуються через стінки шлунково-кишкового тракту. На цьому ґрунтується застосування лікарських препаратів сурми і вісмуту, наприклад вісмуту нітрату основного, який є сумішшю продуктів гідролізу $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$: $\text{Bi}(\text{OH})_2\text{NO}_3$, BiONO_3 і дегідратованого вісмуту гідроксиду BiOOH . Препарат застосовують як в'язучий і антисептичний засіб при шлунково-кишкових захворюваннях. Механізм дії полягає у послідовності реакцій гідролізу вісму-

ту (III) нітрату і побічних реакціях окиснення пероксид-іонами та утворення комплексних сполук з різними лігандами (рис.2.9).

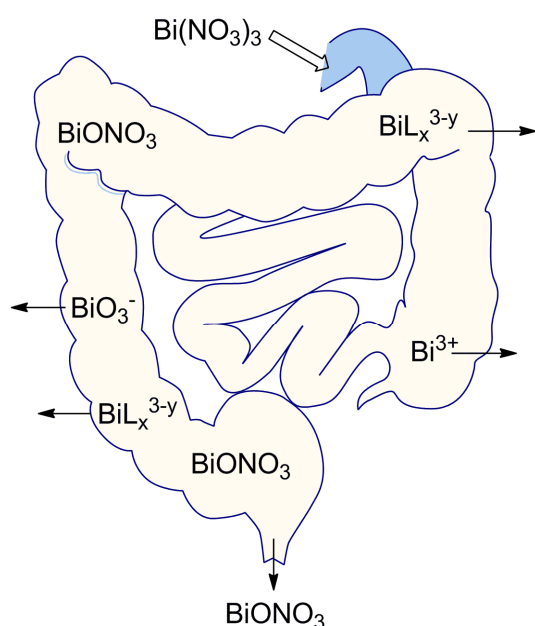
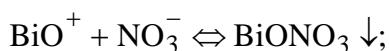
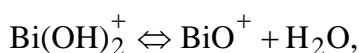
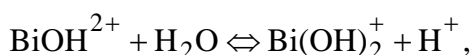
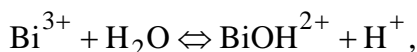
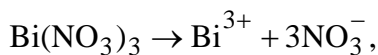
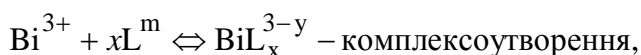


Рисунок 2.9 – Перетворення вісмуту (III) нітрату у шлунково-кишковому тракті

гідроліз :



побічні реакції :



L – ліганд, m – заряд ліганда, y = mx

Bi_2O_3 (50–55 %) входить до складу препарату *ксероформ*, який використовують як зовнішній в'яжучий, підсушуючий і антисептичний засіб.

Отже, серед р-елементів V групи нітроген і фосфор є незамінними для всіх живих організмів елементами.

2.3. Дослідна частина

Реактиви:

- розчини солей: калію перманганат, калію йодид, стібію хлорид, вісмуту нітрат, натрію фосфат, натрію гідрофосфат, натрію дигідрофосфат, натрію силікат, натрію карбонат, кальцію хлорид, магнію та стануму сульфат, плюмбуму та калію нітрат, натрію хлорид і сульфід;
- шматочки мармуру;
- розчини хлоридної, ацетатної та сульфатної кислот концентраціями по 0,25 моль/л, розчин натрію гідроксиду концентрований та концентрацією 0,25 моль/л, концентрована нітратна кислота, озчин амоніаку концентрацією 0,1 моль/л;
- розчин натрію ЕДТА, фосфатний буферний розчин;

- індикатори лакмус, фенолфталеїн, метилоранж та індикаторний папір;
- сухі солі: Na_2CO_3 , NaHCO_3 , Na_3PO_4 , NH_4Cl , KNO_3 , KNO_2 , SnSO_4 , Na_2SiO_3 , SbCl_3 , $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, SnSO_4 , CH_3COONa .

Дослід 1. Вивчення властивостей карбон (IV) оксиду.

У пробірку помістіть 3–4 маленьких шматочка мармуру та додайте розчин хлоридної кислоти. Швидко закрийте пробірку пробкою з газовідвідною трубкою. Кінець трубки помістіть у дистильовану воду з індикатором – лакмусом. Перепускайте газ 3 хв та відмітьте зміну кольору індикатору. Чи є результат досліду доказом, що збільшення вмісту CO_2 у крові зменшує її рН, що призводить до паралічу дихальних центрів.

Дослід 2. Вивчення стану рівноваги у водному розчині амоніаку.

Краплю розчину амоніаку концентрацією 0,1 моль/л нанесіть на смужку універсального індикаторного паперу. Потім внесіть у розчин 1–2 шпателя амонію хлориду. Розчин ретельно перемішайте та знов визначте рН. Як називають систему, що утворилася?

Дослід 3. Основні властивості амоніаку.

Налийте у пробірку 1–2 мл розчину амоніаку, додайте декілька крапель фенолфталеїну, відмітьте забарвлення розчину. Потім по краплях додавайте розчин хлоридної кислоти до зникнення забарвлення. Запишіть рівняння хімічної реакції в молекулярному та іонному вигляді.

Дослід 4. Відновні властивості амоніаку.

У пробірку внесіть 1–2 мл розчину калію перманганату та прилийте розведеної сульфатної кислоти. Додайте у пробірку 3–5 крапель концентрованого розчину амоніаку. Реакційну суміш підігрійте до зміни забарвлення. Запишіть рівняння окисно-відновної реакції.

До складу амінокислот, білків і біолігандів входить аміногрупа ($-\text{NH}_2$), що є похідною амоніаку. На підставі дослідів 2,3 поясніть, які властивості притаманні цій групі: кислотні або основні, окисні або відновні.

Дослід 5. Окисні властивості нітратної кислоти (нітрогену +5).

У пробірку внесіть декілька крапель калію йодиду та додайте концентрованої нітратної кислоти. Спостерігайте виділення вільного йоду.

Дослід 6. Окисно-відновні властивості нітратів (III).

У дві пробірки внесіть окремо розчини калію йодиду та калію перманганату, підкисліть їх розведеною сульфатною кислотою. Додайте в обидві пробірки калію нітрат (III) та спостерігайте зміну забарвлення у кожному випадку. Напишіть рівняння окисно-відновних реакцій, що перебігають, враховуючи, що у першому випадку нітроген (III) відновлюється до NO. Укажіть, в якому випадку він є окисником, а в якому – відновником.

Дослід 7. Порівняння окисно-відновних властивостей стібію (+3) та бісмуту (+3).

7.1. У дві пробірки з підкисленим розчином калію перманганату внесіть окремо: в одну – розчин стібію хлориду, а у другу – розчин бісмуту нітрату. Поясніть, чому реакція перебігає тільки в одному випадку. Напишіть її рівняння.

7.2. У пробірку внесіть прозорий розчин стануму (II) хлориду, додайте розчини лугу та бісмуту (III) нітрату. Спостерігайте утворення осаду. Напишіть рівняння реакції, враховуючи, що бісмут (III) виконує роль окисника.

Дослід 8. Гідроліз солей карбонової і силікатної кислот та солей стануму (II) і плюмбуму(II).

8.1. В окремі пробірки внесіть потрошку сухих солей, що вказані в табл. 2.2. Прилийте по 5–10 крапель води.

Універсальним індикатором визначте рН середовища у кожному випадку. Як пов'язана реакція середовища у розчинах карбонатів з їх антисептичною дією? Результати дослідів оформіть у вигляді таблиці та напишіть реакції гідролізу солей.

У пробірках з розчинами солей стібію хлориду та бісмуту нітрату спостерігайте утворення осадів оксосолей SbOCl_2 , $\text{BiO}(\text{NO}_3)_2$. Ці реакції гідролізу запишіть за двома ступенями. Як можна зменшити ступінь гідролізу цих солей? Чи підтверджують результати дослідів, що при потраплянні в організм сполук стібію та бісмуту з їжею їх токсичність зменшується, тому що вони зазнають гідролізу з утворенням нерозчинних сполук?

Між якими з наведених солей можна провести сумісний гідроліз?

Позитивний або негативний вплив на живий організм має кислотний характер середовища внаслідок гідролізу деяких досліджуваних солей?

Таблиця 2.2 – Результати дослідів

№ з/п	Формула солі	Колір індикатору	Кислотність середовища	pH
<i>Макроелементи</i>				
1	Na_2CO_3			
2	NaHCO_3			
3	Na_3PO_4			
4	NH_4Cl			
5	KNO_3			
6	KNO_2			
<i>Мікроелементи</i>				
7	SnSO_4			
8	Na_2SiO_3			
9	SbCl_3			
10	$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$			
<i>Токсичні елементи</i>				
11	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$			
12	SnSO_4			

8.2. До прозорого розчину солі олова додайте ще 5–6 крапель води та підігрійте. Відмітьте утворення з часом осаду SnOHCl . Додаванням якого реактиву можна зменшити гідроліз олова хлориду? Перевірте своє заключення на досліді.

8.3. Пробірку з розчином плюмбуму нітрату трохи підігрійте та додайте до нього такий же об'єм розчину натрію карбонату і знову нагрійте. Спостерігайте випадіння осаду солі $2\text{PbCO}_3 \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$. Розчиніть сіль, що утворилася, у нітратній кислоті. Про яку роль: позитивну або негативну іонів плюмбуму – свідчить результат дослідів?

8.4. На три смужки універсального індикаторного паперу нанесіть окремо по 1 краплі розчинів натрію фосфату, натрію гідрофосфату, натрію дигідрофосфату. Визначте pH розчинів солей та порівняйте їх з відповідними значеннями констант дисоціації ортофосфатної кислоти.

Розташуйте солі у ранжований ряд за їх здатністю до гідролізу (зробіть висновок щодо здатності кожної солі до гідролізу). Запишіть реакції гідролізу. Які з солей найбільш піддаються гідролізу? Як можна зменшити ступінь їх гідролізу?

Дослід 9. Дослідження рівноваги гідролізу та іонізації.

9.1. У дві пробірки налейте по 5 мл розчину ацетатної кислоти та додайте по 3 краплі розчину метилоранжу. Відмітьте інтенсивність забарвлення розчинів. В одну з пробірок додайте кристалічний натрію ацетат; вміст пробірки перемішайте скляною паличкою до повного розчинення солі. Відмітьте зміну забарвлення і знов по краплях додайте ацетатної кислоти. Чи змінюється колір індикатору? Як називаються системи, що ви отримали? Яка їх роль у живих організмах? Запишіть спостереження та пояснення, супроводжуючи їх рівнянням хімічної рівноваги в іонній формі.

9.2. У дві пробірки внесіть по 1–2 мл буферної системи натрію гідрофосфату та натрію дигідрофосфату, що відповідає за сталість кислотно-лужного балансу у живих організмах. За допомогою універсального індикатору визначте рН. В одну пробірку додайте 5 крапель хлоридної кислоти концентрацією 0,25 моль/л, а у другу – 5 крапель розчину лугу такої ж концентрації і знов визначте рН розчинів.

Проведіть аналогічний дослід, замінивши розчин буферної системи на дистильовану воду. Чи однаковий зсув рН ви спостерігали в обох випадках при додаванні кислоти або лугу?

Дослід 10. Отримання нерозчинних солей карбонатної та силікатної кислот.

В окремих пробірках отримайте карбонати та силікати кальцію, магнію та плюмбуму взаємодією розчинів відповідних солей з натрієм карбонатом та натрієм силікатом. Дайте розчинам відстоятися, видаліть рідину над ними та додайте до осадів по одній краплі ацетатної кислоти. Що спостерігається? Порівняйте відомі значення ДР отриманих солей. Які катіони виграють у конкуренції за карбонат- та силікат-аніони?

Дослід 11. Розчинність солей нітрогену та фосфору.

В окремих пробірках до розчинних солей кальцію та магнію додайте розчини калію нітрату та натрію фосфату. Відмітьте, у яких випадках утворюються осад. Чи підтверджують результати дослід, що

- фосфор у живих організмах концентрується у скелеті та емалі зубів;
- у рослини нітроген потрапляє у вигляді розчинних нітратів?

Дослід 12. Вплив однойменного іона на розчинність малорозчинної сполуки.

У пробірку внесіть 3–4 краплі розчину плюмбуму нітрату та додайте декілька крапель розчину натрію хлориду до утворення осаду. До вмісту пробірки прилийте 1–2 мл дистильованої води до розчинення осаду, після чого додайте декілька крапель насиченого розчину натрію хлориду. Поясніть зміни, що виникають у пробірці.

Дослід 13. Утворення та властивості сульфідів стібію (III) та бісмуту (III).

Внесіть в окремі пробірки по 1–2 мл стібію хлориду та бісмуту нітрату. Прилийте у кожен пробірку натрію сульфід до утворення відповідних осадів: за довідковими даними визначте ДР сполук, що утворилися. Після цього додайте у кожен пробірку надлишок натрію сульфід. Чи в обох випадках утворюється тіосіль? Проведіть реакцію розкладання тіосолі сильною кислотою. Відмітьте різницю у властивостях стібію і бісмуту по відношенню до надлишку натрію сульфід.

Дослід 14. Вивчення сумісних гетерогенних і лігандообмінних рівноваг.

14.1. У дві пробірки налейте по 1–2 мл розчину плюмбуму нітрату. У кожен пробірку додайте по краплях розчин калію карбонату до утворення осаду. Потім в одну пробірку прилийте по краплях концентрований розчин лугу, а у другу – розчин натрію ЕДТА. Запишіть спостереження і рівняння хімічних реакцій. Аналогічні досліді проведіть з солями кальцію та магнію. Чи всі осаді розчинюються у розчині лугу? Результати поясніть на підставі відомих значень ДР осадів та констант нестійкості комплексів.

За результатами дослідів поясніть, чим обумовлена токсична дія сполук плюмбуму для живих організмів.

14.2. Налийте окремо у чотири пробірки по 1–2 мл розчинних солей стібію та бісмуту та додайте розчин амоніаку. Спостерігайте утворення осадів. Потім у дві пробірки додайте надлишок розчину амоніаку, а в інші – розчин натрію ЕДТА. Чи в обох випадках спостерігається розчинення осадів з утворенням комплексів? За даними додатків визначте стійкість комплексів? Чи

підтверджують результати дослідів, що токсичність сполук стібію та бісмуту пов'язана з утворенням комплексів та нерозчинних сульфідів, які можуть блокувати сульфогідрильні групи біолігандів?

2.4. Питання та вправи для контролю

1. Залізо використовують для виведення чадного газу з організму внаслідок утворення феруму карбонілу. Визначте, який об'єм карбону (II) оксиду може зв'язати 1 г заліза.

2. Концентрація CO_2 в організмі більш 10 % викликає ацидоз – зниження рН крові та параліч дихального центру. Визначте, який об'єм CO_2 (н.у.) може знизити рН 0,5 л розчину з 6 до 5,5 одиниць.

3. Визначте відношення числа молекул O_2 до числа молекул CO при вдиханні 1 л повітря, якщо ГДК (CO) = 0,03 мг/л, а об'ємна доля O_2 у повітрі складає 20,95 %.

4. Який об'єм розчину з концентрацією NaHCO_3 8 % ($\rho = 1,058$ г/мл) потрібен для змінення рН шлункового соку з 1 до 1,2 одиниці при заданому об'ємі 0,2 л.

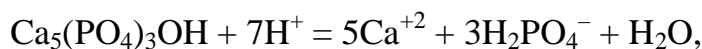
5. Не проводячи розрахунків, визначте, у якому з розчинів: натрію карбонату або натрію нітриту, з однаковою концентрацією значення рН буде меншим при 25 °С. Визначте ступінь гідролізу обох солей при їх концентрації 10^{-1} моль/л. Якими способами можна зменшити ступінь гідролізу?

6. ГДК катіонів плюмбуму (II) у промислових стічних водах дорівнює 0,1 мг/л. Визначте, чи забезпечується очистка промислових стоків від іонів плюмбуму (II) утворенням осадів: 1) плюмбуму хлориду; 2) плюмбуму сульфату; 3) плюмбуму ортофосфату при 25 °С.

7. Визначте рН розчину, що отриманий розчиненням 11,2 л амоніаку (н.у.) у 500 мл води. Густина розчину дорівнює 0,99 г/мл.

8. Токсична доза іонів CN^- складає 0,1 мг/л. Чи досягається ця доза у розчині ціанідної кислоти, рН якого дорівнює 3 ($K_a = 7,9 \cdot 10^{-10}$)?

9. Яка маса гідроксоапатитної емалі ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$) може зруйнуватися під дією гідроген-іонів за реакцією



якщо рН реакційної суміші складає 5, а об'єм 50 мл.

10. За значенням константи нестійкості комплексу $K_4[Fe(CN)_6]$ визначте рівноважну концентрацію іонів CN^- у його розчині концентрацією 0,001 моль/л. Як вона співвідноситься з ГДК ціанідів, яка складає 0,1 мг/л?

11. Збільшення у крові кальцію зв'язує неорганічний фосфор. За значенням $ДР(Ca_3(PO_4)_2)$, що дорівнює 10^{-25} , визначте, яку кількість речовини іонів PO_4^{3-} можна зв'язати при додаванні іонів Ca^{+2} концентрацією 10^{-3} моль/л у розчині об'ємом 1 л.

12. У кишковому тракті сполуки вісмуту не викликають токсичної дії. Поясніть цей ефект реакцією гідролізу солі $BiCl_3$. Визначте остаточну концентрацію іонів Bi^{+3} , користуючись значенням $ДР (BiOCl) = 10^{-31}$. Як вона співвідноситься з ГДК вісмуту у воді, що складає 0,1 мг/л?

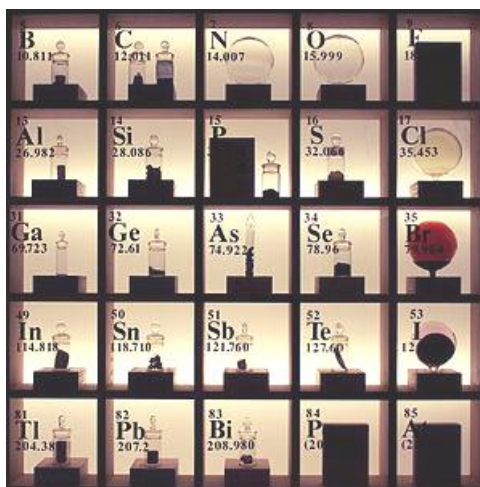
13. ГДК іонів Sb^{+3} у воді становить 0,05 мг/л. Установіть, чи можна забезпечити очистку води від іонів Sb^{+3} осадженням $Sb(OH)_3$ ($ДР = 4 \cdot 10^{-42}$) та Sb_2S_3 ($ДР = 1,6 \cdot 10^{-93}$).

14. У стоматології використовують сполуки $Sn_2PO_4(OH)$ та $Sn_3PO_4F_3$. Визначте, у якому з них масова частка стануму більше.

15. При анемії використовують 1 %-й розчин $NaH_2AsO_4 \cdot 7H_2O$ або As_2O_3 у мікродозах (0,001 г на прийом). Визначте об'єм зазначеного розчину, що містить таку ж дозу арсену, що і As_2O_3 .

РОЗДІЛ 3

БІОГЕННІ $p^{4,5}$ -ЕЛЕМЕНТИ ТА ЇХ СПОЛУКИ



3.1. Біологічна роль і використання в медицині p^4 -елементів

Аналіз вмісту p^4 -елементів у організмі людини (табл. 3.1) дозволяє стверджувати, що найпоширенішим серед них є кисень.

Таблиця 3.1 – Вміст p^4 -елементів у організмі людини

Елемент	Вміст в організмі людини, %	Природа	Значущість
Оксиген	62,00	неметал	макроелемент органоген
Сульфур	0,16	неметал	макроелемент
Селен	$10^{-5} \cdot 10^{-7}$	неметал	мікроелемент
Телур	—	металоїд	мікроелемент

Слід підкреслити, що кисень взагалі найпоширеніший на Землі елемент, вміст якого у земній корі становить близько 47,4 мас.% ; морські і прісні води містять 88,8 мас.% , а атмосфера – 20,95 % об. газоподібного кисню.

Оксиген – основний біогенний елемент, що входить до складу молекул усіх найважливіших речовин, які забезпечують структуру і функції клітин – білків, нуклеїнових кислот, вуглеводів, ліпідів, а також безлічі низькомолекулярних сполук. Кисень є незамінним елементом, що становить основу живих систем, тому його вважають, як і карбон з гідрогеном, органогеном. У

кожній рослині чи тварині кисню набагато більше, ніж будь-якого іншого елемента (у середньому близько 70 %). М'язова тканина людини містить 16 % кисню, кісткова – 28,5 %; усього в організмі середньої людини (маса тіла 70 кг) на кисень припадає 43 кг.

В організм тварин і людини кисень надходить в основному через органи дихання (вільний кисень) і з водою (зв'язаний кисень). Вільний кисень при кімнатній температурі здатний реагувати з гемоглобіном крові (точніше з ферумом II гема) (рис. 3.1), який забезпечує перенесення кисню від органів дихання до інших органів і кожної клітини. Людина при диханні протягом однієї хвилини в середньому споживає 0,5 дм³ кисню, протягом доби – 720 дм³, а протягом року – 262,8 м³.

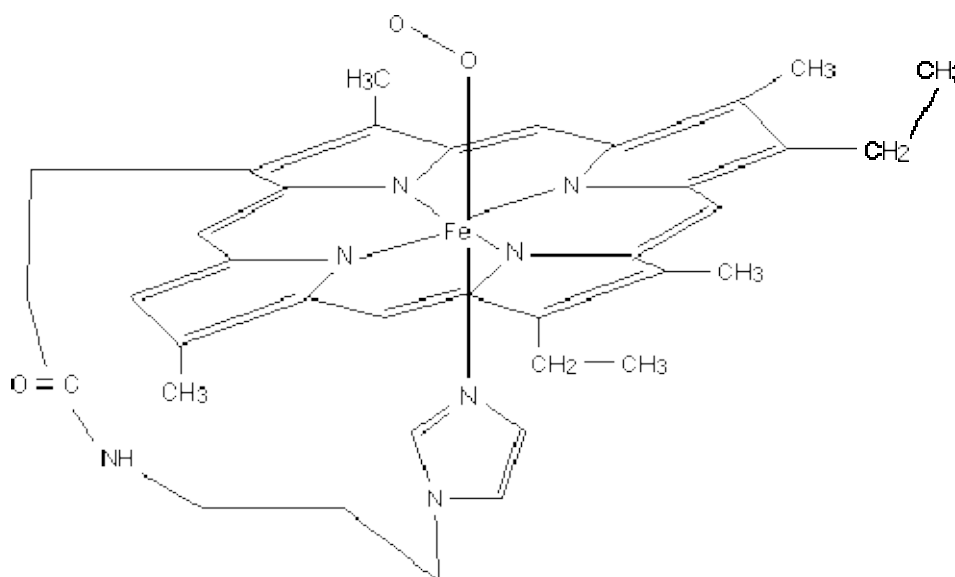
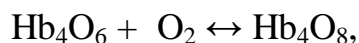
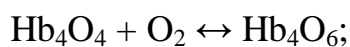
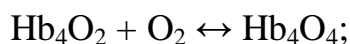
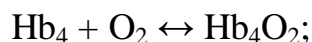


Рисунок 3.1 – Зв'язок молекули кисню з гемом

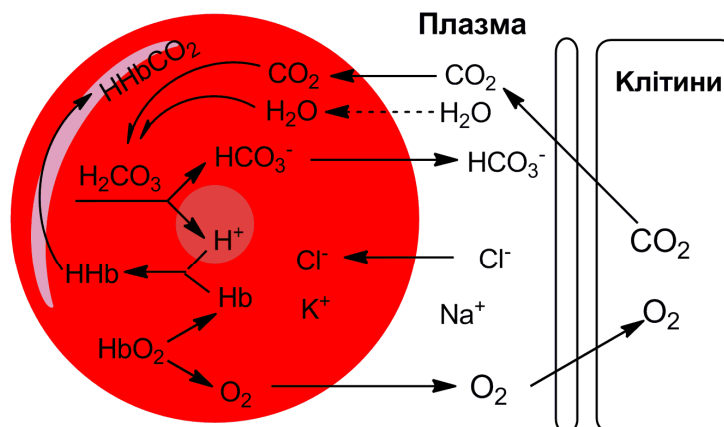
Молекула гемоглобіну складається з чотирьох субодиниць Hb₄, кожна з яких може зв'язувати кисень (оксигенація) з утворенням оксигемоглобіну Hb₄O₂:



отже 1 моль гемоглобіну може переносити до 4 моль кисню.

Зворотна реакція вивільнення кисню (дезоксигенація) веде до утворення відновленого дезоксигемоглобіну (рис.3.2). Порівняно з концентраціями кисню і карбону (IV) оксиду, які утворюють хімічні сполуки з Hb₄, вміст цих газів у фізіологічному розчині, що моделює кров, значно менший (табл. 3.2). Весь гемоглобін крові може зв'язати $4 \cdot 22,4 \text{ дм}^3$ кисню, а 1 г гемоглобіну – $1,39 \text{ см}^3$.

Еритроцит артеріальної крові тканин



Еритроцит венозної крові легень

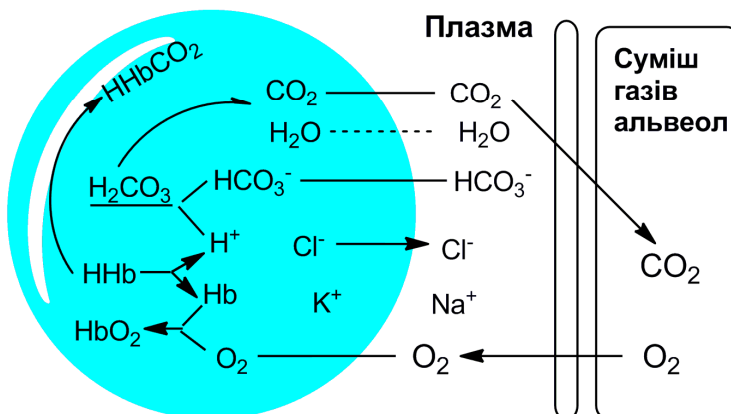
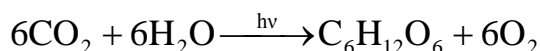
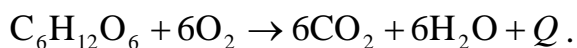


Рисунок 3.2 – Схема переносу кисню в організмі

Біогеохімічний цикл кисню (рис. 3.3) відбиває перебіг паралельних процесів фотосинтезу – утворення органічних речовин зеленими рослинами та фотосинтезуючими бактеріями за участі сонячної енергії



і дихання – досконала форма процесу окиснення і найефективніший шлях одержання енергії:



Таблиця 3.2 – Вміст основних газів у сполуках з гемоглобіном і фізіологічному розчині

Газ	Концентрація (см ³ /100 см ³) газу в крові, що містить 15 г гемоглобіну			
	Артеріальна кров, P(O ₂) = 95 мм рт. ст., P(CO ₂) = 40 мм рт. ст., SHbO ₂ = 97 %		Венозна кров, P(O ₂) = 40 мм рт. ст., P(CO ₂) = 46 мм рт. ст., SHbO ₂ = 75 %	
	Розчин	Сполука	Розчин	Сполука
Кисень	0,29	19,5	0,12	15,1
Карбону (II) оксид	2,62	46,4	2,98	49,7
Азот	0,98	0	0,98	0

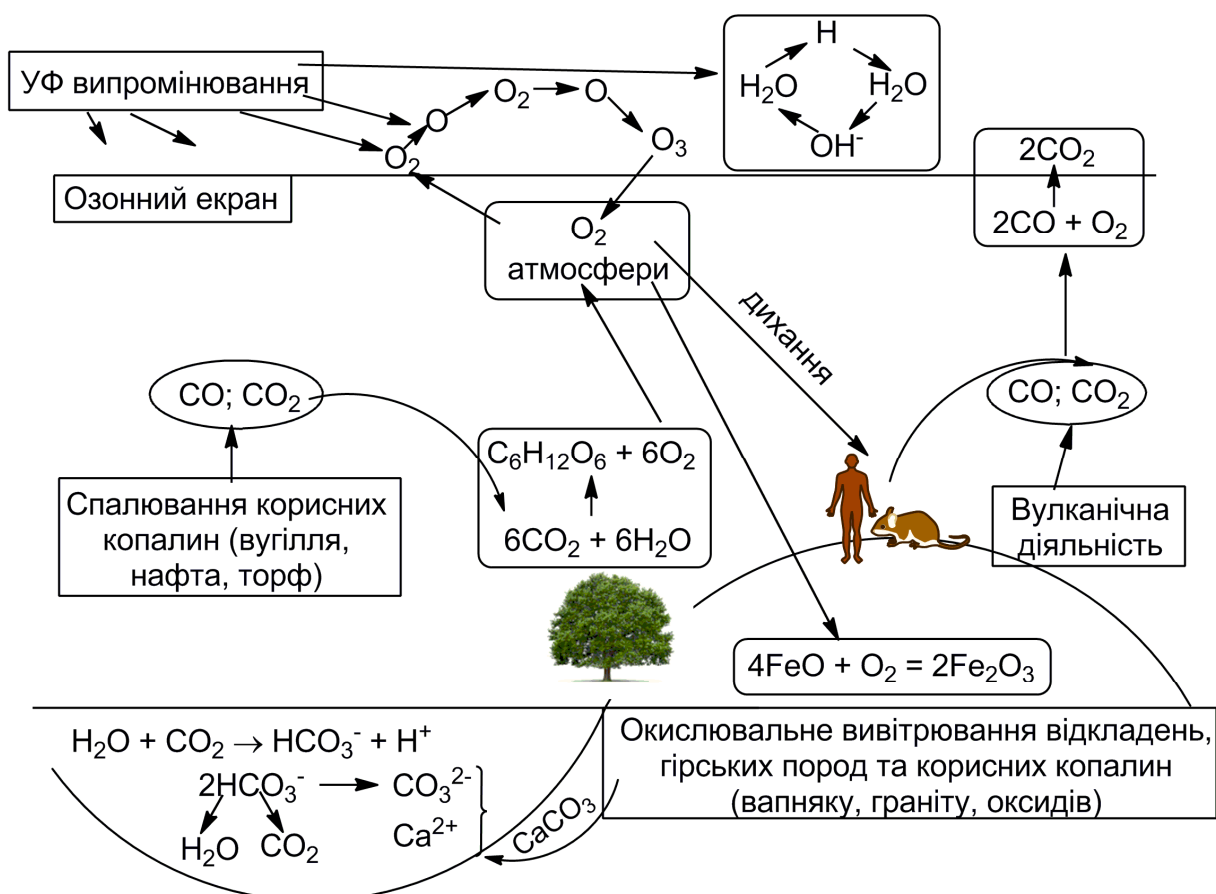


Рисунок 3.3 – Кругообіг кисню

Потреба організму в кисні визначається рівнем (інтенсивністю) обміну речовин, що залежить від маси і поверхні тіла, віку, статі, характеру харчування, зовнішніх умов тощо. Потрібно, однак, мати на увазі, що тривале вдихання повітря, збагаченого киснем, небезпечно для здоров'я людини, оскільки його високі концентрації викликають у тканинах утворення вільних радикалів, що порушують структуру і функції біополімерів. Подібна дія на організм притаманна і іонізуючому випромінюванню, тому зниження вмісту кисню (гіпоксія) у тканинах і клітинах при опроміненні організму іонізуючою радіацією має захисну дію – так званий кисневий ефект.

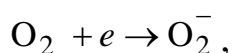
Цікаві факти про кисень

- *Кисень повітря, від якого залежить життя людини, вперше з'явився в атмосфері Землі завдяки діяльності фотосинтезуючих бактерій.*
- *Кисень – один з найбільш хімічно активних елементів. Ось чому в земній корі кисень зазвичай перебуває у зв'язному вигляді у складі інших хімічних сполук.*
- *При температурі $-182,926^{\circ}\text{C}$ кисень конденсується на блідо-блакитну рідину, при $-218,4^{\circ}\text{C}$ він замерзає.*
- *Більшість живих організмів залежить від кисню. Маючи високу хімічну активність, він здатний окислювати («забирати» електрони) у багатьох хімічних речовин. Ці реакції відбуваються з виділенням енергії, необхідної для підтримки всіх життєвих процесів організму. Процес окиснення органічних речовин киснем відбувається в мітохондріях життєвих клітин і називається клітинним диханням.*
- *Лавуаз'є відкрив, що вода – сполука водню і кисню, до того вона вважалася простою речовиною.*
- *Озон, молекули якого містять 3 атоми кисню, становить 0,00006 % повітря. Він утворюється при дисоціації (розпаді) двохатомних молекул кисню під дією ультрафіолетових променів сонячного спектра.*
- *Вчені NASA знайшли кисень в екзосфері (верхньому шарі атмосфери) супутника Сатурна Діоні. Дане відкриття, за словами дослідників, підтверджує теорію про те, що в атмосфері більшості супутників газових гігантів Юпітера і Сатурна міститься кисень. Водночас, професор Лондонського університету Ендрю Коатс заявив, що на Діоні не виявлено ознак наявності води, а отже, вона непридатна для життя. Проте, зауважив учений, на інших супутниках вдалося виявити наявність льоду і води, а це означає, що там можуть бути виявлені форми життя.*

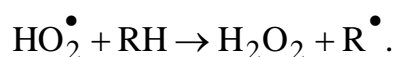
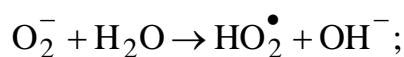
Безперечно велику роль кисень відіграє у процесах життєдіяльності, оскільки окиснення поживних речовин (вуглеводів, білків, жирів) за участю кисню або активних форм кисню (АФО) є джерелом енергії, необхідної

для роботи усіх органів і тканин живих організмів. До кола АФО відносять: супероксид-радикал (аніон-радикал) $O_2^{\bullet-}$, гідропероксид-радикал HO_2^{\bullet} , найактивніший гідроксид-радикал HO^{\bullet} , а також його реактивні похідні (пероксид гідрогену H_2O_2 , синглетний кисень 1O_2 і пероксінітрит), які утворюються внаслідок неповного відновлення кисню у аеробних клітинах дихального ланцюгу мітохондрій.

Фагоцитарні (захисні) функції організму знижуються зі зменшенням вмісту кисню, оскільки саме у фагоцитах (клітинах, здатних захоплювати і перетравлювати сторонні тіла) кисень O_2 відновлюється до пероксид-іона O_2^-



який ініціює радикально-ланцюгові процеси окиснення органічних речовин RH:



За недостатності кисню ці процеси уповільнюються, а опір організму інфекціям знижується.

В медичній практиці кисень використовують при кисневій недостатності (гіпоксії), захворюваннях дихальних шляхів, серцево-судинної системи, отруєннях карбону (II) оксидом CO, ціанідною кислотою HCN. Широко застосовують гіпербаричну оксигенацію (під тиском), яка значно посилює насичення тканин киснем, гемодинаміку, захищає головний мозок від гіпоксії. Для загального покращення обмінних процесів при лікуванні серцево-судинних захворювань до шлунку вводять кисневу піну у вигляді так званого кисневого коктейлю.

Алотропну модифікацію кисню – озон O_3 як сильний окисник використовують для дезінфекції приміщень, знезараження повітря та очистки питної води. Однак, при застосуванні кисню O_2 і озону O_3 слід враховувати їх токсичність, обумовлену інтенсифікацією процесів окиснення в організмі.

Сульфур, який за вмістом в організмі людини (див. табл. 3.1) відносять до макроелементів, входить до складу багатьох біомолекул – амінокислот (цистеїн, цистин, метіонін тощо), білків, гормонів (інсулін), вітамінів (B_1) тощо (рис. 3.4).

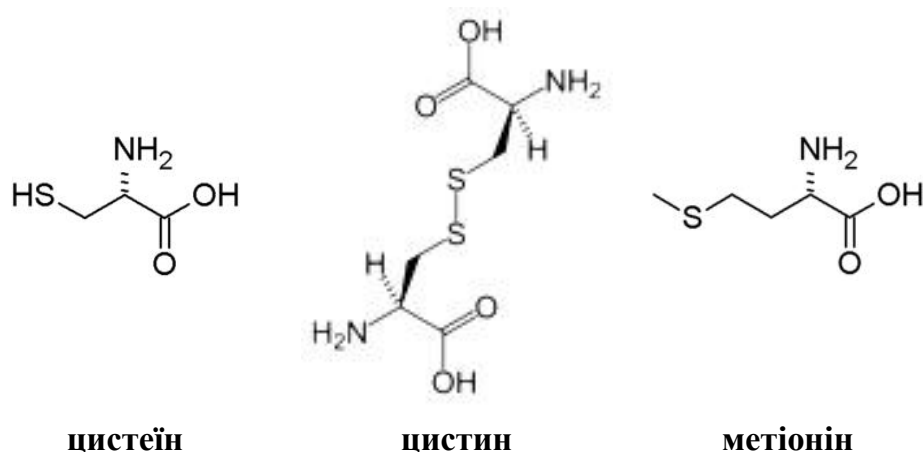


Рисунок 3.4 – Сульфурвмісні амінокислоти

Сульфурвмісні сполуки, зокрема амінокислоти, здатні утворювати дисульфідні містки (рис. 3.5), які формують вторинну структуру білків. Інсулін, що впливає на багато аспектів обміну речовин практично у всіх тканинах та сприяє зниженню концентрації глюкози в крові, складається із двох поліпептидних ланцюгів: А (21 амінокислота) та В (30 амінокислот) та містить три дисульфідні зв'язки (рис. 3.6).

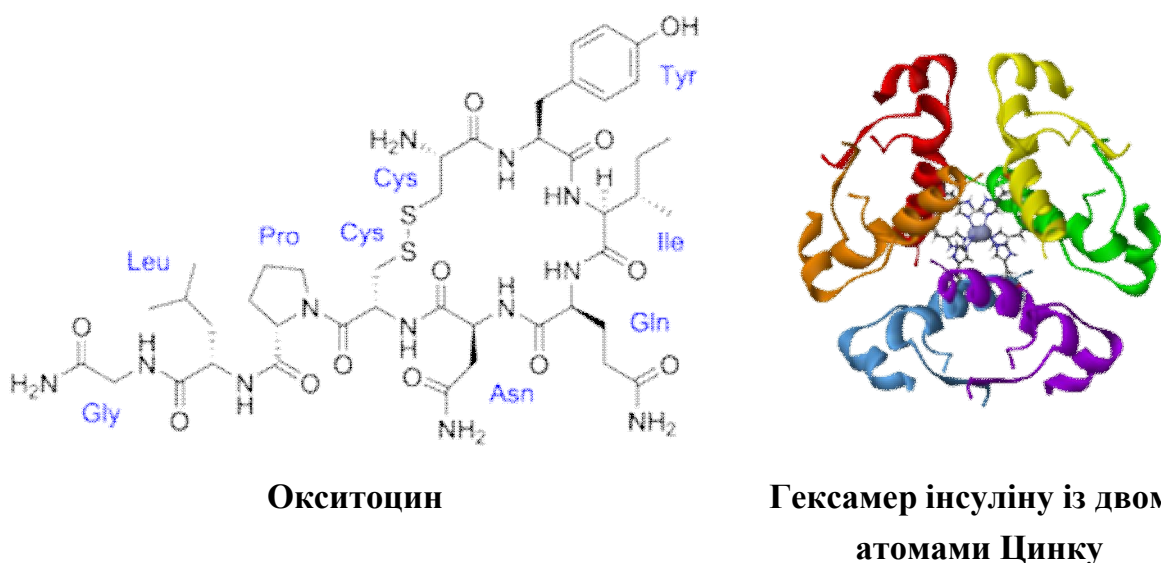


Рисунок 3.5 – Гормони, які містять дисульфідні зв'язки

Велика кількість сульфуру міститься у каротині волосся, кістках, нервовій тканині. Сульфур є життєво необхідним елементом, тому його добове споживання дорослою людиною становить близько 4–5 г.

Амінокислота метіонін є вельми біологічно активною, оскільки її активована форма S-аденозил метіонін Ad-S-CH_3 ($\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{N}_6\text{O}_5\text{S}^+$) відіграє роль

донора груп CH_3- у живих організмах – метильна група метіоніну у процесах біосинтезу переноситься на різні акцептори RH :

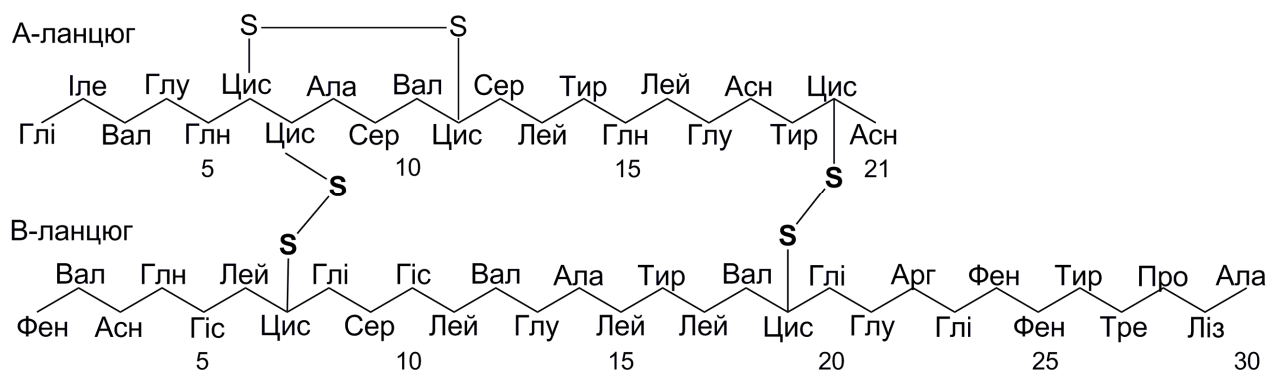
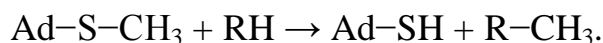
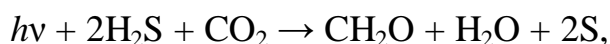


Рисунок 3.6 – Первинна структура інсуліну

Сульфур – доволі поширений на Землі неметал (до 0,03 %), зустрічається у складі сульфідних (ZnS , HgS , PbS тощо) і сульфатних ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ та інш.) мінералів, а також у вигляді самородної сірки. Головним джерелом сірки є розчинені у воді продукти вивітрювання гірських порід або дігідрогенсульфід (H_2S) і сульфур (IV) оксид (SO_2), які виділяються в атмосферу вулканами, гейзерами, гарячими джерелами. Дігідрогенсульфід окиснюється атмосферним киснем до SO_2 або іноді до сульфат-іонів, розчиняється у водяній парі і випадає з дощем на поверхню планети. Майже третина сульфур, що циркулює в біосфері, потрапляє в атмосферу з димогазовими викидами підприємств і теплових електростанцій, утворюючи кислотні дощі, які призводять до швидкої деградації багатьох екосистем (рис. 3.7).

Головна роль в обмінному фонді сульфур належить мікроорганізмам, одні види яких забезпечують реакцію окиснення, інші – відновлення. Сульфат є основною доступною формою сульфур, що відновлюється автотрофами та включається у білки. До живих організмів сульфур потрапляє шляхом поглинання рослинами-продуцентами розчинених у воді сульфат-іонів. Потім сульфур у складі рослинних білків ланцюгами живлення потрапляє до консументів і редуцентів (рис. 3.7). В анаеробних умовах (наприклад, у бологах) редуценти розкладають білки з виділенням дігідрогенсульфіду, який може бути окиснений до молекулярної сірки або до розчинних сульфатів і сульфідів. У такій формі сульфур знову стає доступним для продуцентів.

Дигідрогенсульфід, утворений при гнитті залишків рослин і, особливо, тварин під дією мікроорганізмів, відіграє роль донора гідрогену для фотосинтезуючих бактерій (зелених сірчистих):



які окиснюють H_2S до елементарної сірки.

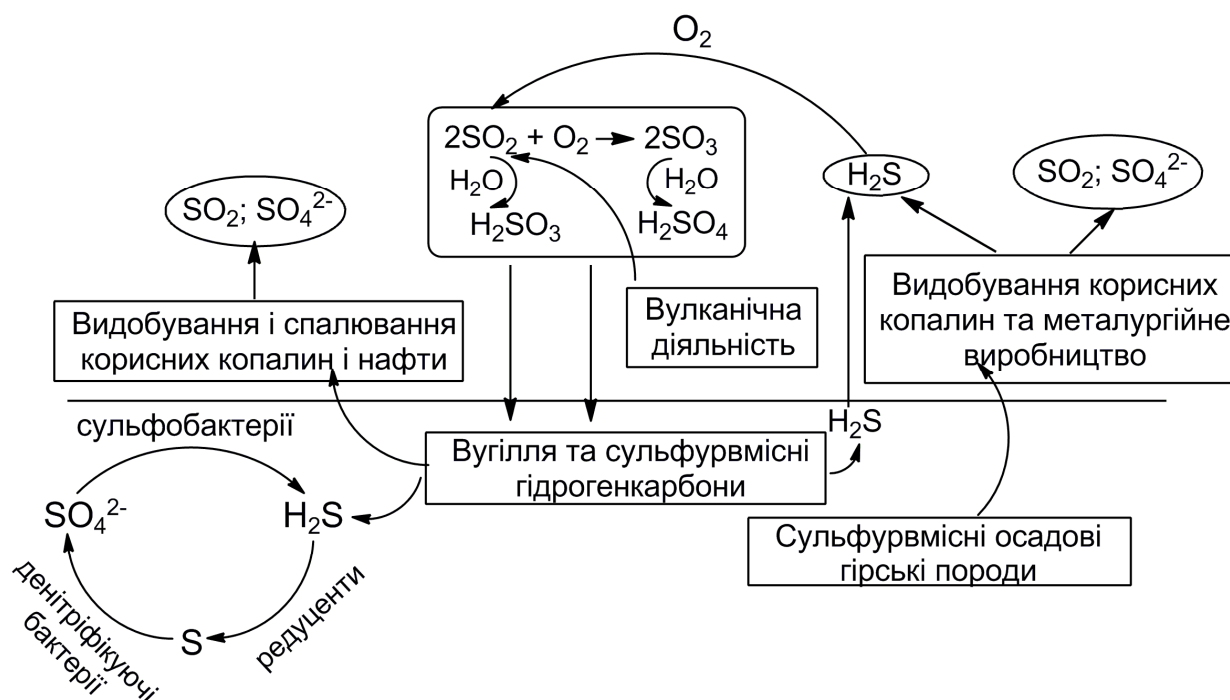
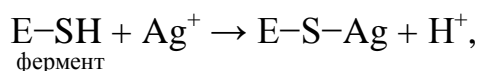


Рисунок 3.7 – Кругообіг сульфуру у природі

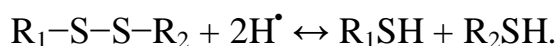
Дигідрогенсульфід – токсична речовина, яка порушує функціонування дихального ланцюгу, блокуючи перенесення електронів з ферменту цитохромоксидази на кисень.

Сульфурвмісні ферменти E-SH необоротно отруюються іонами важких металів (Cu^{2+} , Pb^{2+} , Ag^+), які блокують тиольні групи з утворенням меркаптанів:

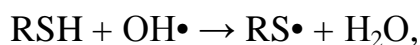


і фермент втрачає активність. Завдяки високій спорідненості іонів Ag^+ до $-\text{SH}$ -груп препарат AgNO_3 використовують для їх кількісного визначення.

Дисульфідні зв'язки між сульфурвмісними амінокислотами утворюються при окисненні $-\text{SH}$ -груп (наприклад, йодом), але цей процес є оборотним:



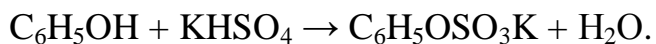
Наприклад, при *радіолізі* води під впливом іонізуючого випромінювання утворюються активні вільні радикали H^\bullet і OH^\bullet , які ініціюють процеси окиснення:



з формуванням малоактивних радикалів RS^\bullet . Таким чином, нуклеїнові кислоти та інші біомолекули, а, відповідно, і організм в цілому, захищаються від дії вільних радикалів та радіаційних уражень.

Сульфур у біоорганічних речовинах перебуває переважно у ступені окиснення -2 і в ході метаболічних процесів окислюється переважно до сульфат(VI)-іонів. Однак можливо і утворення тіосульфатів, елементарної сірки і політіонових кислот.

Утворена в організмі ендогенна сульфатна кислота бере участь у знешкодженні отруйних сполук (фенолу, крезолу, індолу), що виробляються з амінокислот мікробами в кишечнику. Крім того, кислота зв'язує чимало чужорідних для організму сполук (*ксенобіотиків*) – лікарські препарати та їхні метаболіти, утворюючи з ними відносно нешкідливі речовини, які і виводяться з організму



Натрію тіосульфат $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ застосовують у медицині як антитоксичний, протизапальний засіб; порошок сірки "осадженої" – зовнішньо у вигляді мазей (5, 10, 20 %) і присипок при лікуванні шкіряних захворювань; сірку очищену – внутрішньо як протиглисиний препарат. В організмі утворюються продукти окиснення сірки – політіонові кислоти загального складу $\text{H}_2\text{S}_x\text{O}_5$ ($x = 3-6$), яким притаманна антимікробна і протипаразитна активність.

Селен є життєво необхідним мікроелементом, який надходить до організму лише з продуктами харчування (морська капуста, устриці, креветки, риба, м'ясо, вівсяна і гречана крупи, оливкова олія, маслини, кокос, горіхи, бобові); його добова потреба становить 30–70 мкг. Селен здебільшого концентрується у печінці і нирках, концентрація його у крові становить 0,001–0,004 ммоль/дм³. В організмі селен входить до складу двох нестандартних амінокислот: селенометіоніну і селеноцистеїну (рис. 3.8), а також селенопротеїнів, зокрема, ферменту глутатіонпероксидази.

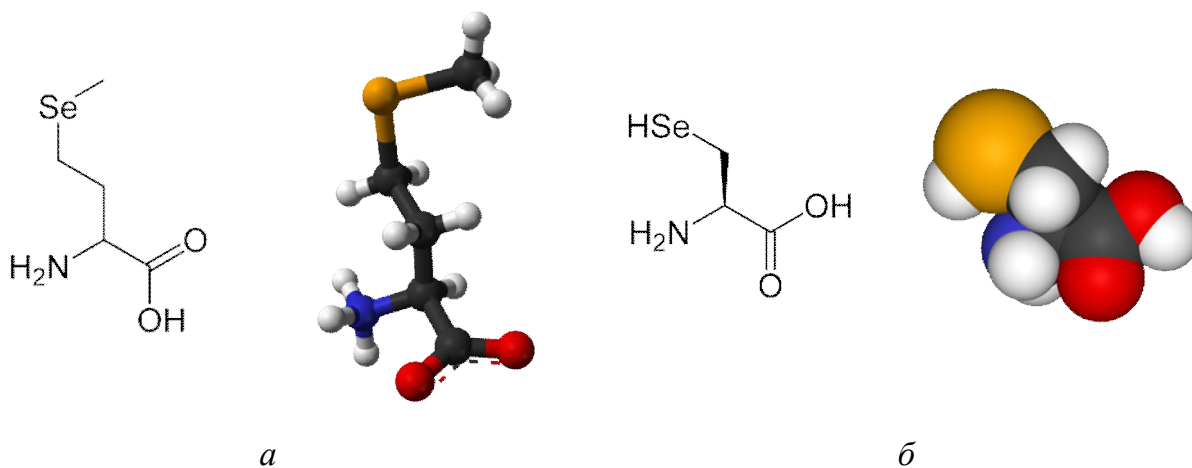


Рисунок 3.8 – Структура селенометіоніну (*a*) та селеноцистеїну (*б*)

Селен і вітамін Є є синергістами (діють спільно) та антиоксидантами, попереджають або, принаймні, сповільнюють старіння і змертвіння тканин через окиснення. У високих дозах селен є отрутою – 0,4 мг на добу вже небезпечна кількість. Від надлишку селену люди втрачають волосся і нігті – така хвороба називається "селеноз".

Біологічні функції селену різноманітні:

- імуностимулююча – селен стимулює утворення антитіл, білих кров'яних клітин, клітин-кілерів, макрофагів та інтерферону, бере участь у виробленні еритроцитів;
- антиоксидантна – селен необхідний для синтезу глутатіонпероксидази – ферменту, що володіє потужними антиоксидантними властивостями. Він захищає цитоплазматичні мембрани, не допускаючи як їх зміни, так і генетичні порушення ДНК, сприяючи таким чином росту нових клітин, але зупиняючи пухлинний процес;
- поліпшення серцевої діяльності – селен захищає серце, завдяки антиоксидантній дії зменшує вплив токсичних металів, які здатні пошкоджувати тканини серця, входить до складу білків м'язової тканини, попереджуючи м'язову дистрофію серця. Додатковий прийом селену дозволить знизити ризик розвитку серцево-судинних захворювань;
- підтримка і продовження сексуальної активності – майже половина селену, що міститься в чоловічому організмі є в насінних канальцях і втрачається з еякулятом;

- нормалізація роботи ендокринної системи – селен входить до складу ферменту йодтиронінів-5-дейодінази (контролюючого утворення трийодтиронінів), регулюючи роботу щитоподібної залози, а також підтримує в нормі підшлункову залозу, сприяючи засвоєнню жиророзчинних вітамінів, зокрема вітаміну Є, не дозволяючи розвинути стану перевтоми;
- протизапальна – у присутності селену в організмі виражається глутатіонпероксидаза, що володіє протизапальними властивостями. Тому селен, особливо в поєднанні з іншими антиоксидантами, зменшує симптоми запального процесу при хронічних захворюваннях, таких як артрит, бронхіальна астма, псоріаз;
- протипухлинна – селен є чинником, що протидіє порушенням хромосомного апарату, який несе в собі генетичний матеріал, що контролює нормальну життєдіяльність усіх клітин організму.

Селенвмісний фермент глутатіонпероксидаза (рис.3.9), відкритий у 1957 році, служить хімічним захистом організму. Він каталізує відновлення пероксидів ліпідів до відповідних спиртів, а гідрогену пероксиду – до води, тобто знешкоджує пероксиди, вільні радикали, захищаючи людину від окислювального стресу. Одна білкова молекула глутатіонпероксидази містить 4 атоми селену, його масова частка становить лише 0,4 %, але без селену фермент не працює.

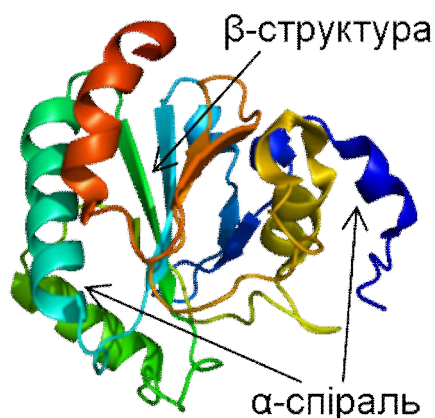
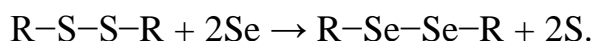


Рисунок 3.9 – Схема будови ферменту глутатіонпероксидаза

Селен є аналогом сульфуру і здатний заміщувати його у різних біосполуках:



Добре відома здатність селену охороняти організм від отруєння солями Cd і Hg за рахунок зв'язування цих іонів з активними центрами, на які вони не спричиняють токсичної дії.

3.2. Біологічна роль і використання в медицині p^5 -елементів

За вмістом в організмі людини хлор відносять до макроелементів (0,15 %), а решту – до мікроелементів (10^{-5} %), причому хлор і йод є незамінними. Галогени входять до складу біоорганічних сполук, що утворюють тканини людини і тварин, переважно у ступені окиснення -1 , причому хлор і бром у вигляді гідратованих іонів, а фтор і йод – у зв'язаній формі.

Фтор. Маса в організмі становить близько 7 мг (10^{-5} %), сполуки концентруються в кістковій тканині, нігтях, зубах. Добова потреба: 3,1–3,8 мг.

Мінеральну основу зубних тканин (рис.3.10) – дентину (72 % мінеральних солей, 28 % органічних речовин і води) складають гідроксоапатит $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$, хлорапатит $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ і фторапатит $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$. Фторид-іони оберігають зуби від карієсу, оскільки здатні легко заміщувати гідроксид-іон в гідроксоапатиті, утворюючи захисний емалевий шар твердішого фторапатиту:

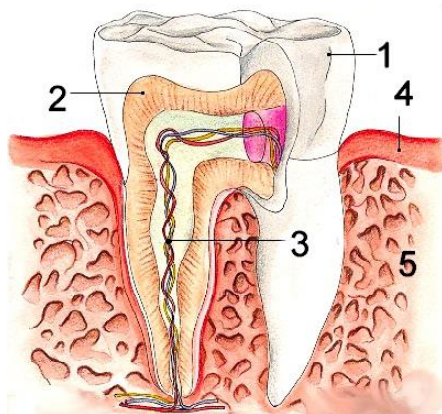
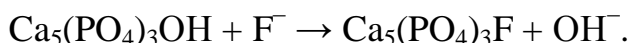


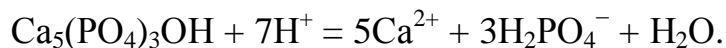
Рисунок 3.10 – Будова зуба:

1 – емаль; 2 – дентин;

3 – пульпа; 4 – десна;

5 – кісткова тканина

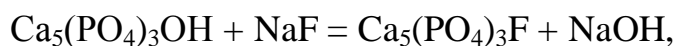
Карієс зубів починається з пошкодження емалі, оскільки під впливом кислот, що виробляються бактеріями, відбувається розчинення гідроксоапатиту:



Поки емаль пошкоджена незначно, фторид-іони сприяють осадженню кальцію фосфату, пришвидшуючи процес ремінералізації (кристалоутворення):

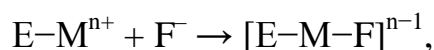


Збагачення питної води фтором (фторування до вмісту 1 мг/дм^3) приводить до зниження захворюваності на карієс. Отже в медичній практиці як зовнішній засіб застосовують NaF, який сприяє утворенню фторапатиту:



з одночасним залуженням середовища ротової порожнини, що забезпечує також нейтралізацію кислот, вироблюваних бактеріями.

Надлишок фтору у питній воді ($\geq 1,2 \text{ мг/дм}^3$) викликає підвищення крихкості не тільки зубної емалі, а й костей, кісткові деформації та загальне виснаження організму. Токсична дія надлишку фторид-іонів на організм полягає в утворенні фторидних комплексів з катіонами металів, що входять до складу активних центрів ферментів E:



при цьому блокування вільної орбіталі металу пригнічує активність ферментів.

Біологічну роль фтору в організмі можна узагальнити таким чином:

- бере участь у формуванні кісткового скелету, обміні кальцію і фосфору, і від його змісту залежить міцність опорно-рухового апарату, запобігає дестабілізації скелету, остеопорозу, переломам; також забезпечує нормальний ріст волосся і нігтів;
- зміцнює зубну емаль, проникаючи в її мікротріщини, усуває перші ознаки карієсу;
- здійснює бактеріостатичну дію – стримує ріст і життєдіяльність бактерій, запобігаючи утворенню органічних кислот, які руйнують емаль зубів;
- запобігає хворобі пародонту – уповільнює утворення та розповсюдження зубного нальоту і оберігає від зубного каменю.

Майже 60 – 80 % фтору надходить в організм з питної води, він також міститься у таких харчових продуктах як чай, лісові горіхи, зернові, цибуля, картопля, вино, яблука, грейпфрути, листові овочі, рис, шпинат, яблука; морська риба і морепродукти, курятина, молоко, яйця, м'ясо і субпродукти.

Хлор. Організм людини містить приблизно 100 г (2790 ммоль) хлору (мас. частка 0,15 %). Добова потреба натрію хлориду становить 5–10 г, оскільки він необхідний для утворення залозами шлунку хлоридної кислоти концентрацією $0,1 \text{ моль/дм}^3$. Кров, якої в організмі дорослої людини близько 5 л, містить близько 0,9 % NaCl. Щоденне виділення хлориду натрію із сечею становить зазвичай близько 15 г. У людському поті міститься близько 0,5 %

NaCl, а тому у разі посиленого потовиділення рекомендовано вживати газовану воду, яка містить 0,5 % NaCl.

Хлорид-іони відіграють важливу біологічну роль, активуючи ферменти травлення, зокрема протолітичні ферменти шлункового соку; забезпечують іонні потоки через кліткові мембрани; беруть участь у підтриманні осмотичної рівноваги; сприяють виведенню CO₂, токсинів і шлаків з організму.

Хлорид-іон має оптимальний радіус і рухливість для проникнення через мембрану клітин, чим і пояснюється його сумісна з іонами натрію і калію функція встановлення відповідного осмотичного тиску та регулювання водно-сольового обміну.

Хлоридна кислота знешкоджує різні хвороботворні бактерії (холери, тифу). При недостатній кількості HCl у шлунку підвищується рН і порушується нормальне травлення, тому при зниженій кислотності шлункового соку в медицині застосовують розведений розчин хлоридної кислоти. При запаленні шлунку (гастриті), виразковій хворобі секреція шлункового соку зростає та підвищується кислотність, що потребує спеціального лікування і обмеження споживання повареної солі з їжею.

Життєво необхідні хлорид-іони не токсичні на відміну від газоподібного хлору (рис. 3.11), який у першу світову війну застосовували як отруйну речовину. Гранично допустима концентрація (ГДК) газоподібного хлору в повітрі становить 0,001 мг/дм³.



Хлор Cl₂ – газ



Бром Br₂ – рідина



Йод I₂ – кристал

Рисунок 3.11 – Агрегатний стан галогенів

Нестача солі в організмі викликає руйнування кісткової і м'язової тканин. Вона може спричинити депресію, нервові розлади, погіршення травлення і серцево-судинної діяльності, спазми гладенької мускулатури, остеопороз, анорексію. Надмірне вживання солі призводить до підвищення кров'яного тиску, хвороб нирок та серця. Основним джерелом хлору є кухонна сіль і морепродукти, менше він міститься в оливках, крупах, м'ясі, овочах і фруктах.

Важливими комплексними сполуками хлору, які застосовують у медицині як протипухлинні препарати при хіміотерапії, є:

- *цис*-діаміндихлороплатина (II) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2]$;
- *цис*-діамінтетрахлороплатина (IV) $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_4]$.

Бром. Маса броду в організмі становить близько 7 мг ($\sim 10^{-5}$ %). Він локалізований переважно у залозах внутрішньої секреції, зокрема, у гіпофізі. Сполуки броду беруть участь у діяльності клітин імунної системи.

Сполуки броду пригнічують функцію щитоподібної залози, оскільки є конкурентним інгібітором йоду, та посилюють активність кори надниркових залоз. Найбільш чутливою до бромід-іонів є центральна нервова система, оскільки вони рівномірно накопичуються в різних відділах мозку і діють заспокійливо при підвищеній збуджуваності. Бромід-іони відновлюють порушену рівновагу між процесами збудження і гальмування, отже, препарати броду діють заспокійливо на організм людини.

За іонним радіусом, електронегативністю та іншими фізико-хімічними характеристиками бром знаходиться між хлором і йодом, тому Br^- здатні замішувати іони Cl^- і I^- в організмі. Отже, підвищена концентрація бромід-іонів у крові порушує рівновагу і сприяє швидкому виділенню нирками хлорид-іонів і навпаки. Бромід-іони легко всмоктуються у шлунково-кишковому тракті, їх токсичність невисока. Однак внаслідок повільного виведення з організму (протягом 30–60 діб) вони можуть накопичуватись, що призводить до хронічного отруєння – "бромізму".

Бром та його пари сильно токсичні, вже при концентрації в повітрі близько 0,001% (за об'ємом) спостерігається подразнення слизових оболонок, запаморочення, носові кровотечі, а при більш високих концентраціях – спазми дихальних шляхів, задуха. Нестача броду в їжі призводить до безсоння, уповільнення росту і зменшення числа еритроцитів у крові. Щоденне надхо-

дження бром у в організм людини з їжею становить 2–6 мг. Особливо багаті бромом риба, злаки і горіхи.

Йод – незамінний біогенний елемент, сполуки якого відіграють важливу роль у процесах обміну речовин. В організмі людини міститься 25 мг ($4 \cdot 10^{-5} \%$) йоду, який переважно концентрується у щитоподібній залозі, яка секретує гормони (тироксин і трийодтиронін) (рис.3.12), і лише 1 % припадає на іон I^- . Щитоподібна залоза активно вилучає неорганічні сполуки йоду з крові, яка протікає через неї, при цьому вони перетворюються на органічні. Слід відзначити, що у крові міститься 60–75 % йоду у формі органічних сполук і 25–40 % неорганічного йоду.

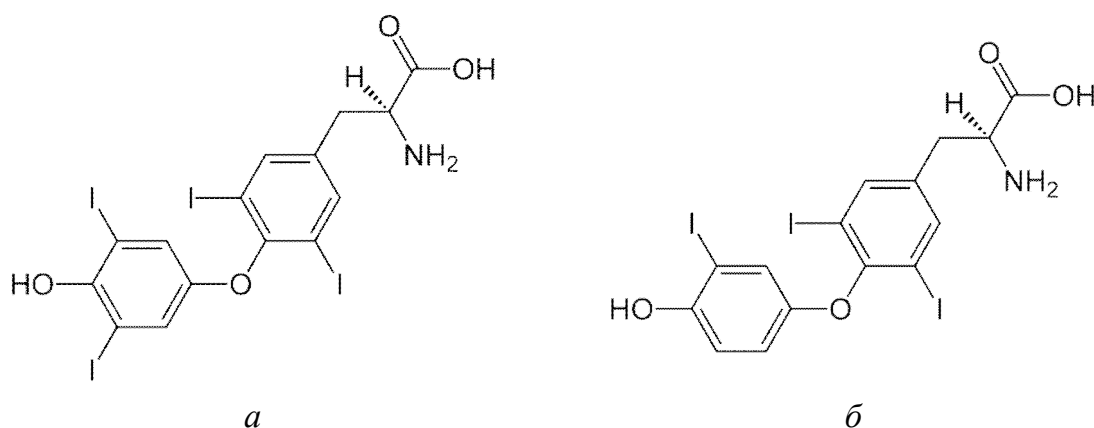


Рисунок 3.12 – Структура тироксину (3,5,3',5'-тетрайодтиронін) (а) і трийодтироніну ($C_{15}H_{12}I_3NO_4$) (б)

Щитоподібна залоза, створюючи власні запаси йоду із крові, яка проходить через неї кожні 17 хвилин, може втрачати йод за таких обставин: при використанні хлорованої води; при надмірному вживанні в їжу звичайної кухонної солі. Слід відзначити, що при нагріванні йод випаровується, тому після приготування їжі в ній залишається не більше 20–30 % від вихідної кількості йоду.

Оскільки щитоподібна залоза контролює обмін речовин, а йод впливає на її функції, то нестача цієї мінеральної речовини може супроводжуватися уповільненням розумової реакції, збільшенням ваги, нестачею енергії. Гостра нестача йоду в організмі призводить до крайньої форми тупості, яку називають кретинізмом. Про це знав ще Наполеон, тому ніколи не брав до своєї армії новобранців із зобом – типовою ознакою гострого йододефіциту.

Надходження йоду в організм відбувається в основному через травний тракт, а також через легені з повітрям і менше – через шкіру.

Біологічні функції йоду.

- Регулює роботу щитоподібної залози та бере участь у синтезі гормонів трийодтироніну і тироксину, необхідних для підтримки її функцій. Завдяки збалансованій роботі щитоподібної залози прискорюється обмін речовин.
- Сприяє розвитку дитини, бере участь у *проліферації* (розростання живої тканини через поділ та ріст) клітин кістково-хрящової системи, забезпечує нормальний ріст; стимулює синтез білка і покращує обмін креатинфосфату в м'язах і їх скоротність, підвищує фізичну працездатність, покращує розумові можливості, запобігає стомлюваності.
- Нормалізує роботу нервової системи, забезпечує ріст клітин нервової системи, покращує нервово-психічний розвиток, особливо дітей, стабілізує емоційний фон, усуває дратівливість.
- Покращує ліпідний обмін, підвищує *ліполіз* (ферментативне розщеплення запасних жирів на гліцерин та жирні кислоти), активізуючи функцію щитоподібної залози, часто знижену у хворих на ожиріння. Гормони щитоподібної залози активізують процеси *катаболізму* (метаболічного розпаду, розкладання на простіші речовини або окислення) в жировій тканині для забезпечення організму енергією і підвищують рівень *катехоламінів* – найважливіших активаторів ліполізу. Біодоступний йод нормалізує обмін речовин у підшкірній жировій клітковині, активує розпадання жирів і, таким чином, сприяє зникненню таких проявів як целюліт.
- Контролює вуглеводний обмін, активізуючи функцію щитоподібної залози, стимулює *глюконеогенез* (утворення глюкози з нецукрових карбонових субстратів), всмоктування вуглеводів у кишечнику та мобілізацію глікогену з депо (печінки).
- Сполуки йоду здатні виконувати радіозахисну функцію, що було, наприклад, використано в рекомендаціях з радіаційної профілактики населення, що піддалося впливу радіонуклідів під час аварії на Чорнобильській АЕС.

Йод міститься у таких харчових продуктах: морська риба, водорослі й інші морепродукти; гречана й пшона крупи, картопля, буряк, часник, цибуля; нутрощі тварин, яйця; йодована сіль. При захворюваннях щитоподібної

залози, нервових розладах або дефіциті йоду застосовують йодвмісні препарати. NaI і KI використовують також як відхаркувальні засоби при запаленні верхніх дихальних шляхів.

Усі перелічені p^5 -елементи фізіологічно активні, а хлор і йод є незамінними для функціонування організму. В організмі галогени є взаємозамінні, при цьому можуть виступати як синергісти, так і антагоністи.

3.3. Дослідна частина

Реактиви:

- розчини солей : алюмінію сульфат, калію йодид, бромід і хлорид; хрому (III) сульфат, плюмбуму нітрат, натрію сульфід, калію перманганат, барію хлорид, натрію тіосульфат, феруму (II) сульфат, калію дихромат, вісмуту нітрат; стібію, кальцію, магнію, стронцію і барію хлориди; плюмбуму нітрат, алюмінію сульфат, натрію фторид, калію йодид; натрію фосфат, гідрофосфат і дигідрофосфат; натрію силікат і карбонат, магнію і стануму сульфати; плюмбуму і калію нітрати; натрію хлорид і сульфід;
- гідрогену пероксид;
- сухі солі: Na_2S , Na_2SO_3 , Na_2SO_4 , NaCl , NaF , NaI ;
- розчини : хлоридної, ацетатної та сульфатної кислот концентраціями по 0,25 моль/л; натрію гідроксид концентрований та концентрацією 0,25 моль/л; концентрована сульфатна кислота;
- йодна і хлорна вода, розчин дигідрогенсульфіду;
- шматочки мармуру, кристалічний йод;
- розчин натрію ЕДТА.

Дослід 1. Кислотні властивості гідрогену пероксиду.

До 1–2 мл солі алюмінію прилийте по краплях розчин лугу спочатку до утворення осаду, а потім до його розчинення. До одержаного розчину додайте по краплях розчин гідрогену пероксиду до утворення осаду. Напишіть рівняння реакції та наведіть значення константи дисоціації гідрогену пероксиду.

Дослід 2. Окисно-відновні властивості гідрогену пероксиду у різних середовищах.

2.1. До розчину калію йодиду, що підкислений розведеною сульфатною кислотою, додайте 1–2 краплі розчину гідрогену пероксиду. Відмітьте забарвлення розчину.

2.2. До розчину хрому (III) сульфату додайте розчини лугу та гідрогену пероксиду. Підігрійте вміст пробірки та відмітьте зміну забарвлення реакційної суміші.

2.3. До 2 мл розчину плюмбуму нітрату прилийте такий же об'єм розчину натрію сульфідіду, нагрійте вміст пробірки до кипіння і спостерігайте випадіння чорного осаду. Злийте з нього розчин та прилийте 3 мл гідрогену пероксиду і знову трошки нагрійте розчин. Як змінюється забарвлення осаду? Які властивості проявляє гідрогену пероксид у дослідах 2.1–2.3? Напишіть рівняння окисно-відновних реакцій.

2.4. До розчину калію перманганату, що підкислений розведеною сульфатною кислотою, додайте розчин гідрогену пероксиду. Спостерігайте обезбарвлення розчину.

Які властивості: окисні чи відновні – більш притаманні гідрогену пероксиду у хімічних реакціях? Чи можуть вони мати місце у живих організмах?

Дослід 3. Відновні властивості сульфідів.

3.1. Налийте у пробірку 1–2 мл розчину натрію сульфідіду та додайте по краплях йодної води. Спостерігайте зміни у реакційній суміші та опишіть їх рівнянням хімічної реакції.

3.2. У пробірці з газовідвідною трубкою отримайте карбону (IV) оксид та перепускайте його через розчин натрію сульфідіду. Спостерігайте помутніння розчину та напишіть рівняння реакції.

3.3. У літературі є відомості, що у живих організмах сульфід-іон може окислюватися до сульфат-іона. Перевірте цю можливість на такому досліді: у пробірку внесіть 1–2 мл розчину калію перманганату, підкисліть його розведеною хлоридною кислотою та додайте по краплях гідрогенсульфід до зміни забарвлення розчину. Для ідентифікації продуктів реакції додайте у пробірку розчин барію хлориду та перевірте, чи розчинюється осад, що утворився, у хлоридній кислоті. До якого ступеня окиснення окислився сульфід-іон?

За результатами дослідів 4–6 проведіть аналогію між властивостями сульфід-іона та тіоловою групою ($-SH$), що входить до складу білків.

Дослід 4. Окисні властивості SO_4^{2-} -іона.

У пробірку внесіть декілька крапель калію йодиду та додайте концентрованої сульфатної кислоти. Спостерігайте виділення вільного йоду.

Дослід 5. Властивості тіосульфатів.

5.1. Внесіть у пробірку 1–2 мл розчину натрію тіосульфату та додайте розведену сульфатну кислоту. Спостерігайте утворення осаду та запишіть рівняння хімічної реакції.

5.2. У пробірку внесіть 1–2 мл натрію тіосульфату та додайте по краплях хлорної води до появи осаду. Напишіть рівняння окисно-відновної реакції.

5.3. До декількох крапель йодної води додайте по краплях розчин натрію тіосульфату до знебарвлення реакційної суміші. Напишіть рівняння окисно-відновної реакції, враховуючи, що серед продуктів реакції утворюється натрію тетратіонат.

За результатами досліду поясніть використання натрію тіосульфату як лікарського засобу протизапальної дії.

Дослід 6. Реакція диспропорціювання йоду.

У пробірку внесіть 5–8 крапель розчину луку та додайте 1 кристалик йоду, вміст пробірки підігрійте. Запишіть спостереження та рівняння хімічної реакції. До якого типу вона відноситься?

Дослід 7. Порівняння окисної активності галогенів.

7.1. У дві пробірки окремо внесіть по 3–5 крапель хлорної і йодної води. Додайте у кожную пробірку по 1–2 кристалики феруму (II) сульфату. Запишіть спостереження та рівняння хімічних реакцій. Результати досліду підтвердіть значеннями окисно-відновних потенціалів.

7.2. У пробірку налейте 1–2 мл йодної води та додайте декілька крапель розчину дигідрогенсульфіду до появи каламуті. Чи може аналогічний процес перебігати у живих організмах?

Дослід 8. Порівняння відновних властивостей галогенідів.

У три пробірки внесіть по 2–4 краплі калію дихромату, що підкислений розведеною сульфатною кислотою. Додайте по 2–3 краплі: у першу пробірку – розчин калію йодиду, у другу – стільки ж калію броміду, в третю – калію хлориду. Розчини перемішайте. Спостереження поясніть на підставі значень окисно-відновних потенціалів.

Дослід 9. Гідроліз солей елементів р-сімейств VI – VII груп ПСЕ.

У пробірки внесіть трохи сухих солей: натрію сульфіді, натрію сульфату (III), та натрію сульфату (VI), натрію фториду та калію йодиду. Прилийте по 1–2 мл дистильованої води. Універсальним індикатором визначте рН середовища у кожному випадку.

Результати дослідів оформіть у вигляді табл.3.3.

Таблиця 3.3 – Результати дослідів

№ з/п	Формула солі	Колір індикатору	Кислотність середовища	pH
<i>Макроелементи</i>				
1	Na ₂ S			
2	Na ₂ SO ₃			
3	Na ₂ SO ₄			
4	NaCl			
<i>Мікроелементи</i>				
5	NaF			
6	NaI			

Якими способами можна підсилити або навпаки – загальмувати процес гідролізу кожної солі.

Дослід 10. Утворення малорозчинних сульфідів.

В окремі пробірки налейте по 1–2 мл розчинів солей макроелементів Mg, Ca та мікроелементів Sr, Ba, Al, Pb, Sb, Bi, а саме – SrSO₄, BaCl₂, Al₂(SO₄)₃, Pb(NO₃)₂, MgCl₂, CaCl₂, SbCl₃, Bi(NO₃)₃. У кожен пробірник додайте розчин натрію сульфідів. У яких пробірках спостерігається випадіння осадів сульфідів? Відмітьте їх колір і залиште для виконання наступного дослідів. Які елементи не утворюють нерозчинні сульфідів? Порівняйте величини ДР нерозчинних сполук. Які катіони виграють у конкуренції за сульфід-аніон? Позитивною чи негативною є роль сульфід-іонів у живих організмах при зв'язуванні токсичних елементів? Чи підтверджують результати дослідів, що токсичність досліджуваних сполук пов'язана з утворенням нерозчинних сульфідів, які можуть блокувати сульфогідрильні групи біолігандів?

Дослід 11. Дослідження комплексотвірних процесів.

До осадів, що були отримані у досліді 4, прилийте розчин ЕДТА. Чи розчинюються осадів? Порівняйте величини ДР та K_n досліджуваних сполук та зробіть відповідні висновки.

Майте на увазі, що формування стійких комплексів супроводжується повним розчиненням осадів, а утворення мутної рідини свідчить лише про пептизацію осаду.

Дослід 12. Дослідження гетерогенних та комплексоутворюючих процесів у розчинах галогенідів.

В окремі пробірки налейте 1–2 мл розчинів кальцію хлориду, магнію сульфату, стронцію сульфату, барію хлориду, алюмінію сульфату, плюмбуму нітрату, стібію хлориду та бісмуту нітрату. Додайте: у кожен розчин натрію фториду. У яких пробірках утворилися осадки та якого кольору? Вміст кожної пробірки розлийте у дві пробірки. В одну з пробірок додайте надлишок натрію фториду, а у другу – розчин ЕДТА. Чи в кожному випадку спостерігається розчинення осадків? Результати дослідження обґрунтуйте значеннями D_R та K_n відповідних сполук.

Повторіть дослід, замінивши натрію фторид на калію йодид. Напишіть рівняння реакцій у іонному вигляді.

Який галоген виграє у конкуренції за досліджувані катіони?

Чи підтверджують результати дослідження, що фторид-іон знаходиться в організмі, в основному у кістках та емалі зубів, у вигляді нерозчинних сполук?

3.4. Питання та вправи для контролю

1. Відносна густина за діоксигеном суміші діоксигену з озоном дорівнює 1,05. Визначте об'ємну частку озону у суміші. Чи досягається ГДК озону, яка складає $0,1 \text{ мг/м}^3$, якщо об'єм суміші становить 15 м^3 ?

2. Визначте об'єм газу (н.у.), який утворюється при взаємодії надлишку гідрогену пероксиду з розчином калію перманганату об'ємом 300 мл та концентрацією $0,5 \text{ моль/л}$.

3. ГДК селену складає $0,01 \text{ мг/л}$. Яка маса суміші солей Na_2SeO_3 та Na_2SeO_4 у рівному співвідношенні на 1 м^3 ґрунту є безпечною?

4. У процесі життєдіяльності бактерій перебігає реакція



Який об'єм CO_2 (н.у.) необхідний для зв'язування дигідрогенсульфіду, концентрація якого у мінеральній воді об'ємом 10 л складає $10,8 \text{ мг/л}$? Яка маса сірки утворюється при цьому?

5. Політіонові кислоти мають протипаразитарну дію. Яка маса тетратіонової кислоти $\text{H}_2\text{S}_4\text{O}_6$ утворюється при використанні 25 г мазі, що містить 10 % "осадженої сірки"?

6. ГДК дигідрогенсульфіду в атмосфері промислових підприємств становить $10 \text{ мг на } 1 \text{ м}^3$ повітря. Визначте допустиму масову частку (%) дигідрогенсульфіду у повітрі за нормальних умов, якщо густина повітря складає $1,26 \text{ кг/м}^3$.

7. Який об'єм води, вміст фторид-іонів у якій складає 1 мг/л, необхідний для утворення 1 молю фторапатиту $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$?

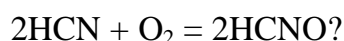
8. Яка маса NaF необхідна для фторування 100 м³ води, щоб концентрація фторид-іонів у ній складала 1 мг/л?

10. На приготування 10 л хлорної води витратили 0,664 л дихлору (н.у.). Визначте рН розчину, якщо ступінь дисмутації дихлору у воді складає 48,5 %.

11. Оптимальна концентрація для здоров'я людини фторид-іонів у питній воді складає 1,25 мг/л. Визначте, чи буде придатна для вживання питна вода, яка пройшла очистку від фторид-іонів осадженням кальцію фториду, з урахуванням, що кальцієва твердість води складає 4 ммоль/л ($\text{ДР}(\text{CaF}_2) = 4 \cdot 10^{-11}$).

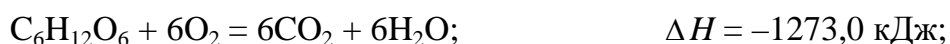
12. Розчинність дигідрогенсульфіду у воді при 20 °С характеризується співвідношенням $m(\text{H}_2\text{S})/m(\text{H}_2\text{O}) = 4,47 \text{ г} / 1000 \text{ г}$. За цими даними визначте граничну молярну концентрацію розчину H_2S при даній температурі, якщо прийняти густину розчину за 1 г/мл.

13. Який об'єм кисню за н.у. необхідний для зв'язування: а) 1 моль CO ; б) ціанід-іонів у 0,02 л розчину концентрацією HCN 1,25 моль/л за реакцією



14. На підставі значень ДР CdS ($6,6 \cdot 10^{-28}$), HgS ($1,6 \cdot 10^{-42}$), CdSe ($1,1 \cdot 10^{-33}$), HgSe ($1,0 \cdot 10^{-59}$) визначте, який елемент: S або Se – краще зв'язує отруйні катіони кадмію та гідраргіриму. Чи досягається при цьому ГДК Cd^{+2} , Hg^{+2} , що дорівнюють відповідно 0,001 мг/л та 0,0005 мг/л?

15. Визначте, який процес: окиснення глюкози або гліцину, що перебігають за реакціями

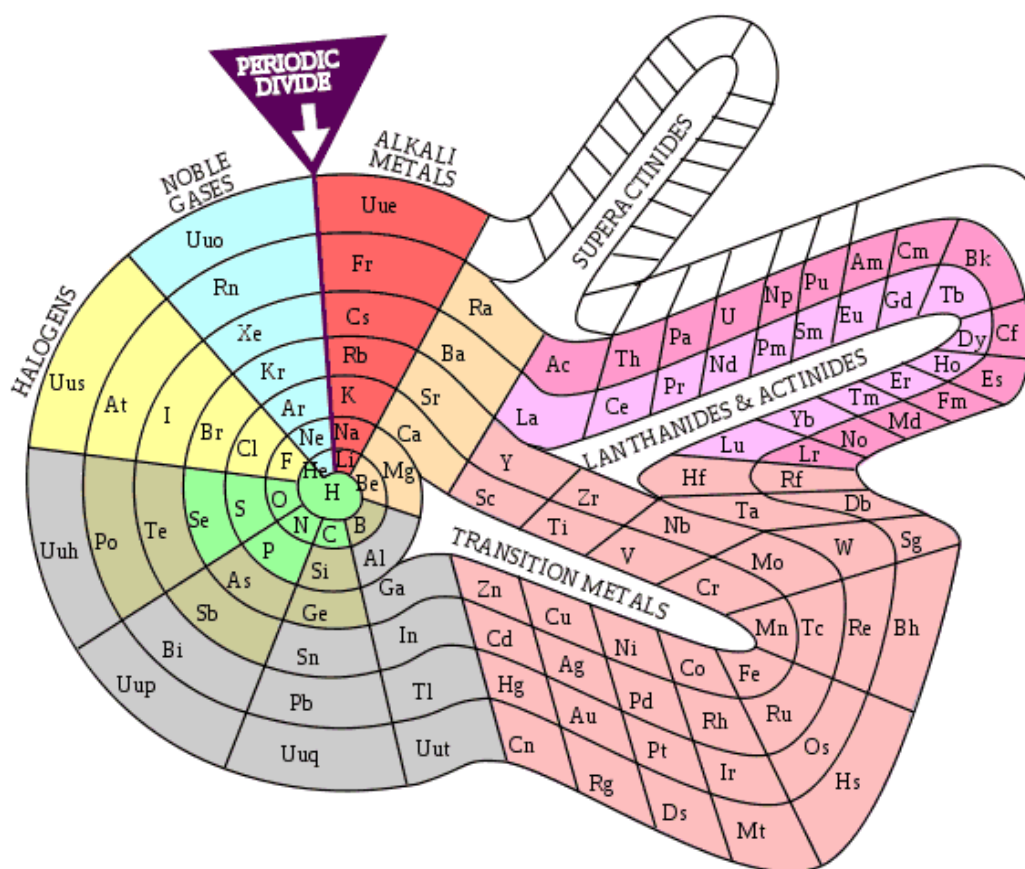


дає більше енергії живим організмам, якщо маса обох речовин складає по 50 г.

16. Чому деякі сульфідні осаджуються з водних розчинів відповідних солей при дії як дигідрогенсульфіду, так і сульфідів лужних металів, а інші тільки при дії останніх? Наведіть приклади. Визначте, чи утвориться осад кобальту сульфід при взаємодії рівних об'ємів розчинів:

- кобальту хлорид і натрію сульфід;
 - кобальту хлорид і дигідрогену сульфід
- із концентрацією кожної речовини по 10^{-4} моль/л.

БІОГЕННІ d-ЕЛЕМЕНТИ ТА ЇХ СПЛУКИ



Періодична система елементів: transition metals – d-елементи

4.1. Біологічна роль і використання в медицині d⁴-елементів

Метали – d^4 -елементи (рис. 4.1), які беруть участь у біохімічних процесах, розташовані у побічній підгрупі IV групи ПСЕ.

Хром знаходять у рослинних та тваринних організмах, а у дорослої людини його вміст не перевищує 6 г (приблизно 0,1 мас.%).

Металічний хром нетоксичний, але сполуки Cr (III) і Cr (VI) небезпечні для здоров'я, викликають подразнення шкіри, дерматити. Похідним хрому (VI) притаманні канцерогенні властивості, а калію дихромат у кількості 0,25–0,3 г призводить до летального результату. Сполуки Cr (VI) використовують як *фунгіциди* (від "*fungus*" – гриб, "*caedo*" – вбивати), травильні речовини, а сполуки Cr (III) сприяють росту рослин.

Необхідно відзначити аномальні властивості металічного хрому : при 37 °С в нього різко змінюється модуль пружності, коефіцієнт лінійного розширення, внутрішнє тертя, електроопір. Такі явища ще не мають пояснення, але можуть знайти використання у медицині.



Хром Cr



Молібден Mo



Вольфрам W

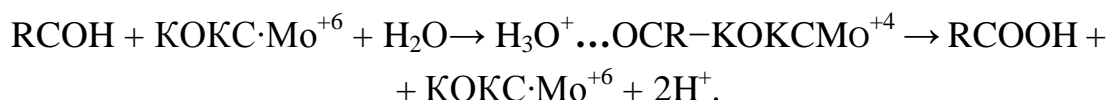
Рисунок 4.1 – d⁴-метали – мікроелементи живих організмів

Молібден – один з найважливіших біоелементів – метал життя, як було відзначено 20 – 25 років тому Ф. Крином і Л. Орилом, які припустили, що виникнення життя на Землі відбувалось не еволюційним шляхом, а занесено невідомою цивілізацією з Космосу, з молібденових зірок, де життя існувало задовго до нас. У біохімічних процесах беруть участь оксоаніони молібдену V і VI. Надлишковий вміст молібдену в їжі порушує метаболізм Ca^{2+} і PO_4^{3-} , викликаючи зниження міцності кісток – остеопорози. Імовірно, відбувається зв'язування MoO_4^{2-} і PO_4^{3-} у фосфатномолібденові комплекси складу $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$, $[\text{PMo}_{11}\text{O}_{39}]^{7-}$, $[\text{P}_2\text{Mo}_{17}\text{O}_{61}]^{10-}$, які є кислотними залишками гетерополімолібденових кислот, що утворюють з кальцієм нерозчинні кристалики. Не виключають, що ці кристалики ініціюють відкладення солей сечової кислоти і викликають захворювання на подагру, внаслідок чого деформуються суглоби і виправдовується буквальний переклад – "капкан для ніг".

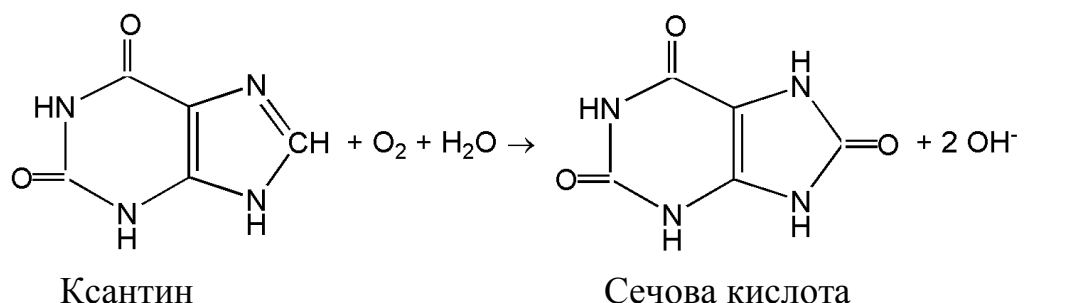
Молібден утворює низку стійких оксокомплексів $[\text{MoO}(\text{C}_2\text{O}_4)(\text{H}_2\text{O})_2\text{O}_2]^{2-}$ або $[\text{MoO}_3(\text{OH})_2]$, за рахунок чого входить до складу ферментів, що забезпечують перенесення оксогруп. У крові домінує Mo(VI), оскільки за присутності атому кисню або кисню утворюються стійкі ізополімолібдат-іони: MoO_4^{2-} ; $\text{Mo}_2\text{O}_7^{2-}$; $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$; $\text{Mo}_{12}\text{O}_{41}^{10-}$.

Молібден входить також до складу альдегідгідроксидази, ксантиндегідрогенази, ксантиноксидази (КОКС), молярна маса останньої становить

250 000. КОКС – фермент ссавців каталізує окиснення ксантину та інших пуринів, а також альдегідів. Під час ферментативної реакції молібден (VI) переходить до молібдену (IV), а потім знову до молібдену (VI)



Перетворення гіпоксантину і ксантину у сечову кислоту, яке каталізує ксантиноксидаза, відбувається за схемою



причому молібден утворює зв'язок з нітрогеном і киснем ксантину.

Молібден також є найважливішим мікроелементом рослин завдяки тому, що молібденвмісні речовини забезпечують м'яку фіксацію азоту, перетворюючи його на амоніак або нітрогеновмісні продукти.

Порівняно з іншими промисловими металами молібден малотоксичний. Його споживання з їжею знаходиться в межах 0,1–0,3 мг на добу. Дефіцит молібдену викликає зменшення активності ксантиноксидази у тканинах, а перевищений вміст – викликає остеопорози.

Роль **вольфраму** в організмі вивчена недостатньо, а відомостей щодо його *гомеостазу* (стан рівноваги біологічних процесів) у ссавців взагалі немає.

4.2. Біологічна роль і використання в медицині d⁵-елементів

З усіх d⁵-елементів (рис. 4.2) тільки *манган* є одним з 10 металів життя, що забезпечують нормальний перебіг біохімічних і біофізичних процесів. Організм дорослої людини містить 12 мг (1,6·10⁻⁵ %) мангану, який зосереджується переважно у кістках (43 %), а решта – у м'яких тканинах, зокрема у мозку. Манган утворює металокомплекси з білками, нуклеїновими кислотами, АТФ, АДФ, окремими амінокислотами та входить до складу металоферментів: аргінази, холінестерази, фосфоглюкомутази, піруваткарбоксилази.

Іони Mg^{2+} і Mn^{2+} беруть участь в активації ферментів – нуклеаз (рибо- або дезоксирибонуклеаз), які у дванадцятипалій кишці каналізують гідроліз нуклеїнових кислот ДНК і РНК з утворенням нуклеотидів.

Манган входить і до складу неорганічних сполук організму – кристали малорозчинної солі $MnMgP_2O_7$ локалізуються на внутрішній поверхні мембрани *везикул* (відносно невелика органела, відокремлена від цитозоля як мінімум одією ліпідною мембраною, використовуються для збереження, транспорту та переробки поживних речовин, продуктів та відходів клітини).

Майже однакові значення атомного радіуса мангану (128 нм) і феруму (126 нм) пояснюють здатність першого заміщувати ферум у порфіриновому комплексі еритроцита. З тієї самої причини манган може заміщувати цинк ($r_a = 127$ нм) у цинкзалежних ферментах, змінюючи при цьому їх каталітичні властивості.

Калію манганат (VII) $KMnO_4$ – найвідоміша сполука мангану, що використовують у медицині у вигляді водних розчинів з масовою часткою 0,01 – 5 %. Цим розчинам притаманні антисептичні та кровоспинні властивості, що обумовлено їх високою окислювальною здатністю. Мангану (II) сульфат і мангану (II) хлорид використовують при лікуванні анемії.

4.3. Біологічна роль і використання в медицині d^{6-8} елементів тріади феруму

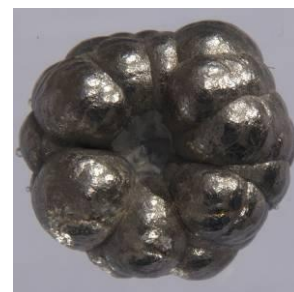
Ферум Fe – біогенний мікроелемент, який міститься у тканинах тварин і рослин, а в організмі дорослої людини його приблизно 5 г, або 0,007 мас.%. Металеве залізо (рис. 4.3) мало токсичне, а сполуки Fe(II), Fe(III) і Fe(VI) у значній кількості шкідливі для здоров'я.



Залізо



Кобальт



Нікель

Рисунок 4.3 – d^{6-8} метали тріади феруму

Найважливішими фізіологічними сполуками феруму є *протеїди* (складні білки): гемоглобін, міоглобін, цитохроми, пероксидази, каталаза. Гемоглобін (головна складова еритроцитів) забезпечує зовнішнє дихання шляхом перенесення кисню від легень до тканин, а міоглобін, цитохроми та каталаза – кліткове дихання. Означені протеїди, окрім білкової частини, містять макроциклічну комплексну речовину – *гем* (від грецького "*gema*" – кров), лігандом якого виступає тетрадентантна сполука – порфірин, а комплексотвірником – Fe^{2+} (рис.4.4).

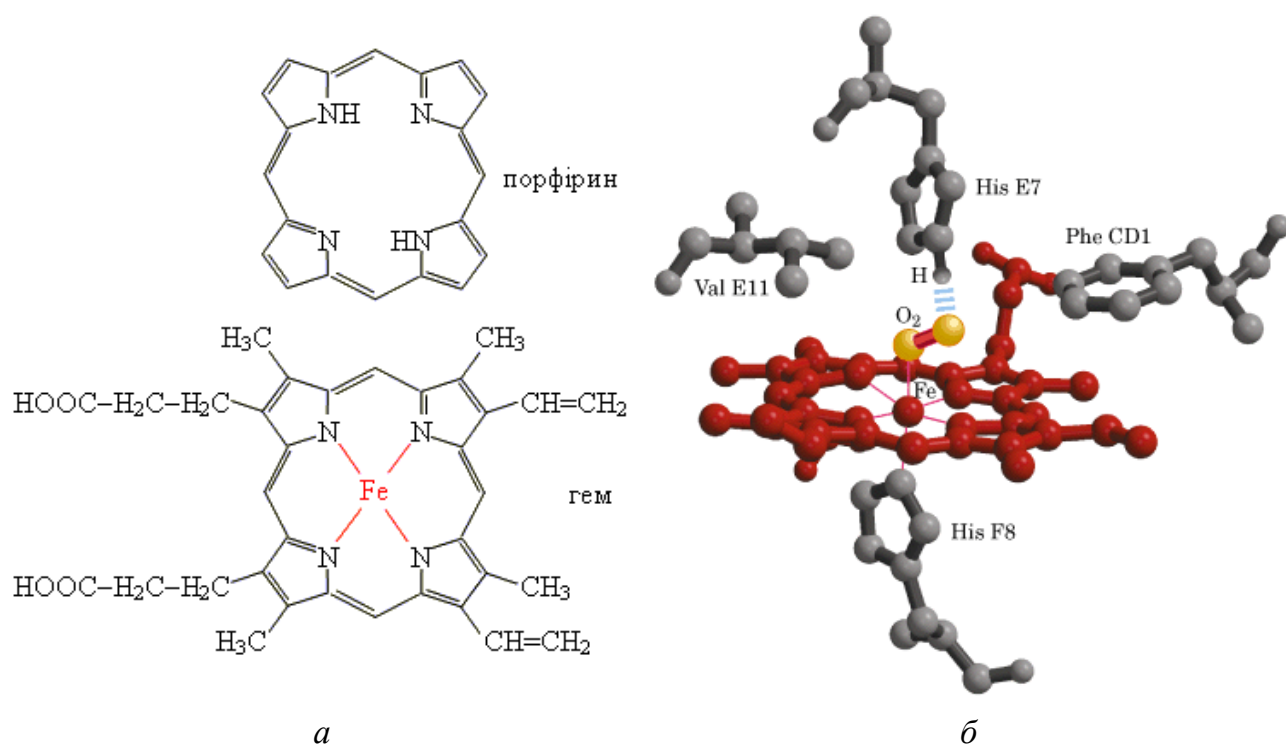


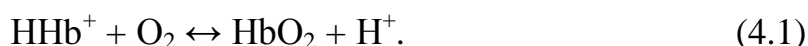
Рисунок 4.4 – Структурні складові гемоглобіну (а) і координаційні зв'язки Fe^{2+} з молекулою кисню і амінокислотами (б)

У центрі гему розташований іон Fe^{2+} , який по кутах квадрату утворює зв'язки з донорними атомами нітрогену порфіринів, п'ята орбіталь Fe^{2+} через нітроген амінокислоти гістидину пов'язує гем з білком, а шоста є вільною і може приєднувати низькомолекулярні ліганди: O_2 , H_2O_2 , CO , CN^- . Завдяки чому комплекс має октаедричну конфігурацію.

Гемоглобін містить чотири таких комплекси (субодиниці), які утворюють єдиний макромолекулярний агрегат. Кожна субодиниця за будовою аналогічна молекулі міоглобіну, тому гемоглобін здатний одночасно зв'язувати чотири молекули O_2 , а міоглобін – одну.

У тканинах присутні деякі негемові ферумвмісні білкові комплекси, наприклад, ферменти – оксидази, а також білки – накопичувачі (депо) і переносники феруму. Надлишок феруму переноситься з кров'ю білком – трансферином і накопичується у вигляді білка – феритину в різних тканинах і органах, особливо в печінці, селезінці, кістковому мозку. Феритин ($M_r = 460\,000$) складається з 24 білкових молекул (субодиниць), які утворюють сферу діаметром 12–14 нм. Кожна субодиниця має порожнину діаметром 7 нм, яка містить до 4500 атомів феруму, отже кожний агрегат феритину може зберігати запас приблизно 100 000 атомів феруму, забезпечуючи багаточисленні реакції метаболізму за участю цього елемента.

Функціонування гемоглобіну як переносника кисню від легень до тканин підкоряється законам хімічної рівноваги. Гемоглобін без кисню (дезоксигемоглобін) є слабкою кислотою Hb^+ . Приєднання молекули кисню супроводжується відщепленням протона і утворенням оксигемоглобіну HbO_2 :



При потраплянні збідненої киснем венозної крові у легені, де парціальний тиск кисню $p\text{O}_2$ великий (до 20 кПа), його розчинність зростає за законом Генрі, що приводить згідно з принципом Ле Шательє до зсуву рівноваги у бік утворення оксигемоглобіну (рис.4.5).

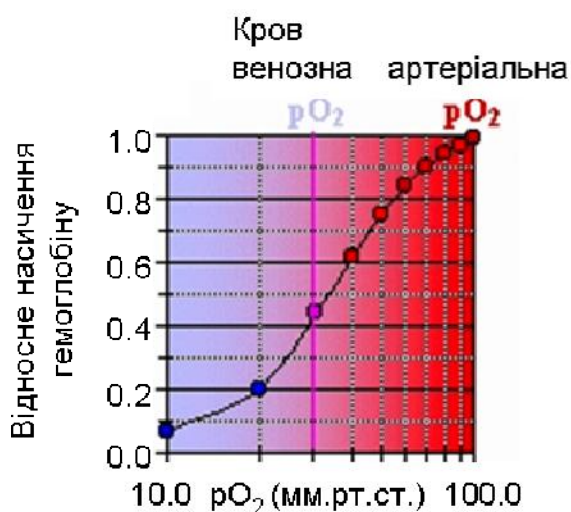
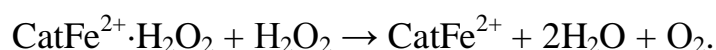
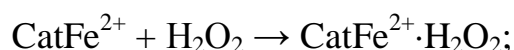


Рисунок 4.5 – Насичення гемоглобіну киснем залежно від парціального тиску

Додатковий зсув рівноваги обумовлений підвищенням до 7,5 значенням pH у легенях, за рахунок чого дезоксигемоглобін практично цілком (до 97 %) насичується киснем и переходить у оксигемоглобін. У капілярах периферичних тканин парціальний тиск кисню знижується до 5 кПа, а значення pH – до

7,2, внаслідок чого рівновага (4.1) зсувається у бік зворотної реакції, тому в крові, що стікає з периферії, гемоглобін насичений киснем лише на 65 %. Акцепторні властивості гему виявляються також при дії токсичних речовин (СО – угарного газу і ціанідів – солей синильної кислоти). Карбону (II) оксид СО – один з продуктів неповного згоряння палива, тому значна кількість його виділяється при роботі котельних, двигунів внутрішнього згоряння, палінні. При потраплянні СО до легенів паралельно з оксигемоглобіном HbO_2 утворюється металокомплексна сполука – карбонілгемоглобін HbCO , константа стійкості якої приблизно у двісті разів більша за сполуку з киснем HbO_2 , тому навіть мала кількість СО "перехоплює" значну частину дезоксигемоглобіну. Внаслідок цього доставка кисню до органів зменшується і з'являються ознаки гіпоксії – кисневої недостатності, від якої, в першу чергу, потерпають нервові тканини. Для детоксикації необхідно припинити надходження СО та посилити кисневу вентиляцію, однак за великих концентрацій СО блокує гемовмісні білки ланцюга кліткового дихання, що призводить до летального кінця. Механізм дії ціанідів аналогічний, але їх токсичність вища за СО, що обумовлено більшою міцністю зв'язку $\text{Fe}^{2+}-\text{CN}^-$ і стійкістю ціанідгемоглобіну. Отже, навіть незначна кількість цих речовин призводить до летального кінця.

Окисні процеси в організмі можуть супроводжуватись утворенням гідрогену пероксиду H_2O_2 , який відрізняється високою окислювальною здатністю. Пероксидне окиснення біоорганічних сполук веде до утворення вільних радикалів – активних частинок з ненасиченою валентністю, які руйнують складові клітин – мембрани і ДНК. Фермент каталаза (CatFe^{2+}) сприяє руйнуванню гідроген пероксиду і обмежує його накопичення за таким механізмом



Таким чином, протягом 1 с відбувається 20 000 циклів диспропорціонування гідрогену пероксиду та вивільнення молекули біокаталізатора.

Недостатня кількість феруму (II) в організмі викликає ферумдефіцитну анемію (недокрів'я), кисневу недостатність, зниження інтенсивності клітинного дихання, гальмування обміну речовин. Введення лікарських препаратів:

феруму (II) хлориду або сульфату, дрібнодисперсного металевого заліза, що легко розчиняється у хлоридній кислоті шлункового соку, послаблює гостроту захворювання. Однак найефективнішими є препарати, що містять біонеорганічні комплекси феруму з цукрами, нікотинамідом та іншими органічними речовинами, фармакологічна дія яких пояснюється добрим всмоктуванням у кров. Цікавим є той факт, що з давнини для лікування ферумдефіцитної анемії використовують так зване "залізне вино" – напій, що отримують настоюванням виноградного вина на залізних ошурках. Вочевидь, залізо розчиняється у вині (кислому середовищі) з утворенням комплексів з природними органічними сполуками, тому механізм дії древнього напою не відрізняється від сучасних препаратів.

Кобальт є одним з найважливіших біогенних елементів. Загальна маса кобальту в організмі дорослої людини становить 1,2 мг або менше $2 \cdot 10^{-6}$ мас.%. Приблизно 100 мкг входить до складу ціанокобаламіну (жиророзчинного вітаміну B_{12}) (рис.4.6) та його аналогів.

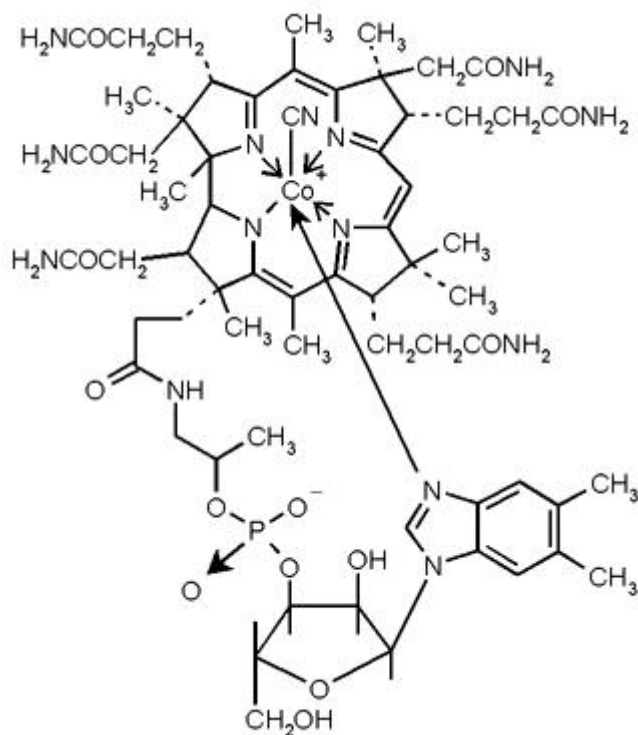


Рисунок 4.6 – Структура вітаміну B_{12}

Ця макроциклічна комплексна речовина аналогічна за будовою до гему, а комплексотвірником є іон Co^{3+} . Найважливішу роль вітамін B_{12} відіграє у розвитку і формуванні еритроцитів (еритропоез), тому дефіцит B_{12} (щодобова

кількість менша за 3 мкг) викликає тяжке захворювання – злоякісну анемію. Аналоги ціанокобаламіну є активаторами (кофакторами) різних ферментів еритропоезу, тому їх нестача призводить до дефіциту гемоглобіну і еритроцитів. Рослини та тварини не можуть синтезувати вітамін B_{12} , його виробляють в достатній кількості деякі типи бактерій, що містяться у шлунково-кишковому тракті людини. Злоякісна анемія пов'язана з порушенням всмоктування цього вітаміну у кров, тому прийом пігулок малоефективний, а ін'єкція 100–200 мкг вітаміну протягом 2 діб суттєво покращує стан хворого.

Нікель входить у структуру деяких білків, ДНК, РНК, проте прояви його дефіциту в організмі людини не описані. При надлишковому поступленні в організм людини накопичується у волоссі та нігтях і проявляє токсичну і канцерогенну дію. Нормальний вміст нікелю при аналізі волосся – до 2 мкг/г, нігтів – до 3 мкг/г. У 10–15 % населення Землі спостерігається *алергія* на нікель.

4.4. Біологічна роль і використання в медицині d⁹-елементів

Купрум – біогенний мікроелемент, що входить до складу тканин тварин і рослин, а в організмі дорослої людини міститься 100 мг Cu (10^{-4} мас. %). Приблизно 30 % загальної кількості купруму знаходиться у м'язах, збагачені цим елементом також печінка і мозок. Металева мідь (рис. 4.7), як і її сполуки, є токсичними.



Мідь



Срібло

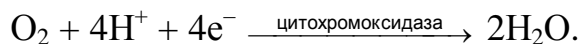


Золото

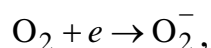
Рисунок 4.7 – d⁹-метали

Найважливішими з фізіологічної точки зору купрумвмісними білками є цитохромоксидаза і надпероксиддисмутаза. Цитохромоксидаза – один з компонентів локалізованого у мембранах мітохондрій дихального ланцюга (ДЛ), що забезпечує кліткове дихання. Цитохромоксидаза ($M_r=200\,000$) складається

ся з семи білкових субодиниць і чотирьох зв'язаних з ними активних центрів: двох молекул ферумвмісного гема і двох іонів Cu^{2+} . Така структура забезпечує передачу чотирьох електронів дихальним ланцюгом з відновлених кофакторів і перебіг брутто реакції



При неповному відновленні кисню в ДЛ утворюється надпероксид-аніон-радикал



окислювальна здатність якого відносно органічних сполук вища за гідрогенпероксид, тому зростає небезпека порушення нормального розвитку клітин. Купрумвмісний фермент надпероксиддисмутаза (НОД) запобігає радикалізуючій дії $\text{O}_2^{\cdot -}$, оскільки каталізує реакцію вивільнення кисню



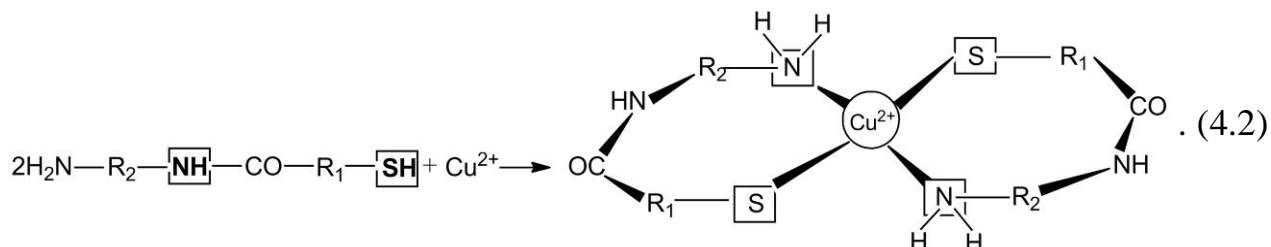
а утворений гідрогену пероксид розкладається каталазою. Таким чином, за сумісної дії ферментів НОД і каталази вміст радикалів у клітині підтримується на безпечному рівні.

Цікавим є факт перенесення кисню у молюсків і членистоногих не гемоглобіном, а гемоціаніном (від грецького "кіанос" – лазурний), тому кров цих тварин має голубий колір. Гемоціанін залежно від біологічного виду має різну молекулярну масу (у омара $M_r=825\,000$) і складається з великої кількості білкових субодиниць ($M_r=25\,000\text{--}35\,000$), центром акцепції кисню в яких є купрум-протеїнові комплекси (біокластери) з двома іонами Cu^{2+} .

Щодобова потреба організму у іонах Cu^{2+} становить 2,5–5,0 мг, а при їх нестачі розвивається купрумдефіцитна анемія, порушується нормальний розвиток сполучних тканин і кровоносних судів. Мідь необхідна для засвоєння заліза, зокрема, при синтезі купрум- та ферумвмісної цитохромоксидази.

Широке використання міді та її сполук у промисловості та сільському господарстві підвищує ризик отруєння цими речовинами, що здебільшого викликане випадковим передозуванням інсектицидів, вдихуванням порошку металу, заковтуванням розчинів солей купруму. Найбільшу небезпеку являють напої, що зберігаються в мідній тарі без захисного покриття стінок. Ток-

сична дія сполук купруму обумовлена можливістю взаємодії іонів Cu^{2+} з тійольними групами SH- (зв'язування) і аміногрупами $-\text{NH}_2$ (блокування) білків, утворюючи біокластери хелатного типу:



Внаслідок реакції (4.2) білки втрачають розчинність і ферментативну активність, і нормальна життєдіяльність організму порушується.

При лікуванні запалень слизових оболонок і кон'юнктивітів як препарат зовнішньої дії використовують 0,25 %-й водний розчин купруму сульфату CuSO_4 , невеличкі дози цього препарату також застосовують під час їжі для посилення еритропоезу при анеміях.

Аргентум і аурум. В організмі дорослої людини знаходиться до 1 мг іонів аргентуму ($\sim 10^{-6}$ % або 1 ppm) та до 10 мг іонів ауруму ($\sim 10^{-5}$ % або 0 ppm).

Антисептичні властивості розчинних солей аргентуму відомі з давнини, оскільки "освячену" воду зберігали у срібних сосудах, щоб вона не зазнавала мікробного забруднення. Наразі цей підхід використовують моряки в далеких плаваннях. Сильний токсикоз у дорослої людини викликає 7 г AgNO_3 , що обумовлено, як і у купрум-іонів, здатністю утворювати біокомплекси з сульфур- і нітрогенвмісними групами білків, нуклеїнових кислот й інших біоорганічних сполук.

У водних розчинах існують лише комплексні іони ауруму, наприклад, $[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$, і різні тіолові біонеорганічні комплекси. Механізм токсичної дії сполук ауруму аналогічний до аргентуму і купруму, але токсичність зростає зі збільшенням порядкового номера в ряду: $\text{Cu} < \text{Ag} < \text{Au}$.

В медицині використовують такі препарати: кристалічний аргентум нітрат AgNO_3 (ляпіс) і його водні розчини; колоїдне дрібнодисперсне металічне срібло – протаргол (8 мас.% Ag) і коларгол (70 мас.% Ag). Кожна частинка таких порошків являє собою кристалик відновленого металічного срібла

розміром менше 1 мкм з білковою оболонкою з альбуміну (протаргол) або колагену (коларгол). Білкова оболонка захищає кристалики срібла від злипання і забезпечує їх перехід у водне середовище (солюбілізація).

Препарати аргентуму використовують як протизапальні, антисептичні і в'яжучі засоби. Ефективними протизапальними засобами вважають також препарати ауруму, серед яких найбільш відомим є кризанол (від грецького хризос – золото), що містить 30 мас.% благородного металу, а також колоїдне золото. Головний компонент кризанолу – комплекс ауруму з тіоловою органічною сполукою $\text{Au-S-CH}_2\text{CH(OH)CH}_2\text{-SO}_3$.

4.5. Біологічна роль і використання в медицині d^{10} -елементів

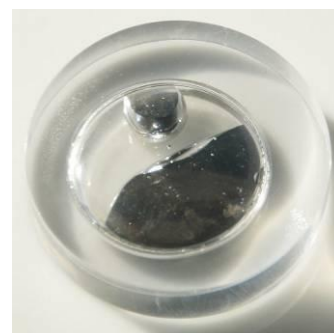
Цинк Zn, кадмій Cd, гідраргірум (ртуть) Hg (рис. 4.8) – мікроелементи. Маса Zn в організмі дорослої людини становить 1,8 г (0,0024 %), Cd – 50 мг ($7 \cdot 10^{-5}$ %), Hg – 13 мг ($2 \cdot 10^{-5}$ %). *Кадмій і гідраргірум* – домішкові елементи, причому 70 % гідраргіруму зосереджено у жировій і м'язовій тканинах. Кадмій локалізований на 30 % у нирках, а залишок – у печінці, легенях, підшлунковій залозі. *Цинк* – необхідний елемент усіх рослин і тварин, а в організмі дорослої людини він зосереджений у м'язах (65 %) та кістках (20 %), залишок припадає на плазму крові, печінку, еритроцити. Найвищою є концентрація цинку в передміхуровій залозі.



Цинк



Кадмій



Ртуть

Рисунок 4.8 – d^{10} -метали

Цинк має постійну валентність (II) та ступінь окиснення +2, тому його біокомплекси беруть участь у багатьох біохімічних реакціях, що відбуваються без переносу електронів. Іон Zn^{2+} входить до складу понад 40 металоферментів, які каталізують гідроліз естерів і білків.

Біонеорганічний комплекс цинку – фермент карбоангідраза КА ($M_r=30\,000$) складається з 260 амінокислотних залишків. Його активний центр – білковий ліганд, зв'язаний з Zn^{2+} , причому наявність цинку у кількості лише 0,22 % забезпечує каталітичну активність карбоангідрази в реакції гідратації CO_2 :



Перебіг реакції (4.3) обумовлює нормальне дихання, а за відсутності КА газообмін ускладнюється внаслідок гальмування гідратації CO_2 у 10^7 разів.

Як видно зі схеми (рис.4.9), координаційне число Zn^{2+} в карбоангідразі становить 4, причому три зв'язки спрямовані до залишків амінокислот (His – гістидил), а четвертий – до гідроксид-іона OH^- або молекули води. Єдиного погляду на механізм дії карбоангідрази немає: за думкою певного кола фахівців, цинк координує молекулу води або гідроксид-іон, які здатні гідратувати CO_2

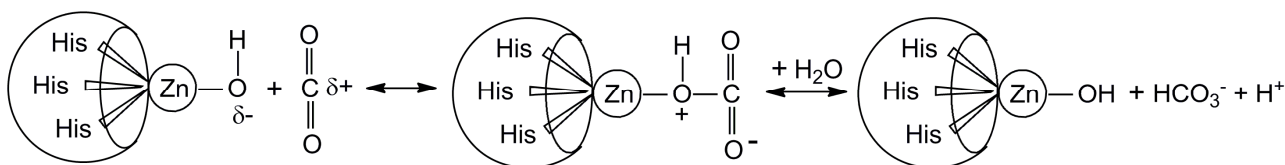
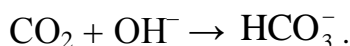


Рисунок 4.9 –Схема механізму дії карбоангідрази

Карбоангідраза каталізує не тільки оборотну гідратацію CO_2 , а й реакції перетворення карбонільної групи ($C=O$) субстрату на карбоксильну ($COOH$). У такому разі механізм дії КА подібний до цинквмісного ферменту – карбоксипептидази КОП (одна з найбільш досліджених форм КОП складається з 307 амінокислотних залишків, вміст цинку 0,19 %):



Цинк утворює біонеорганічний комплекс з інсуліном – гормоном, який регулює вміст цукру у крові.

Потреба людини у цинку повністю задовольняється харчовими продуктами: м'ясними, молочними, яйцями. Недостатність цинку в рослинах спричиняє порушення білкового та вуглеводного обміну, гальмує синтез хлорофілу і вітамінів. Дефіцит цинку долають використанням цинквмісних добрив.

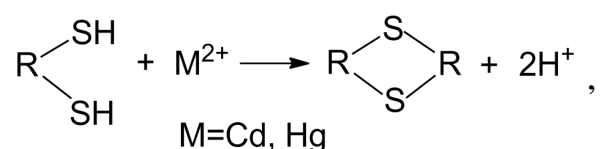
Токсичність сполук елементів ІІБ-групи зростає від цинку до гідраргіруму : водорозчинні сполуки викликають подразнення шкіри, а при потрап-
лянні в організм – отруєння.

Токсичними є і самі метали. При вдиханні парів цинку (наприклад, з повітрям виробництва цинку) виникає "металічна" лихоманка. Отруєння па-
рами ртуті у середні віки отримало назву "хвороба божевільного капелюш-
ника" (делірій). Вміст ртуті у харчових продуктах (наприклад, морських, як в
Японії) викликає "хворобу Минамата" (симптоми: порушення моторики, па-
рестезія у кінцівках, послаблення зору і слуху, а у важких випадках – параліч
і порушення свідомості, що призводить до летального кінця). Токсичність
ртуті пов'язана з *аглютинацією* (склеюванням, злипанням) еритроцитів, інгі-
буванням ферментів. Наприклад, сулема HgCl_2 викликає зміну розмірів, ос-
мотичну крихкість і зниження деформованості еритроцитів, яка необхідна
для їх руху по капілярах.

Токсичність кадмію зумовлена його спорідненістю до нуклеїнових кис-
лот, внаслідок чого порушується функціонування ДНК. Хронічна інтоксика-
ція кадмієм і ртуттю може порушити мінералізацію кісток, що пов'язано із
заміщенням кальцію Ca^{2+} (99 пм) близькими за іонними радіусами токсични-
ми Cd^{2+} (97 пм), Hg^{2+} (110 пм). Це призводить до утворення апатиту недоско-
налої структури з викривленими параметрами кристалічного компоненту кіс-
ткової тканини, тому міцність кісток знижується.

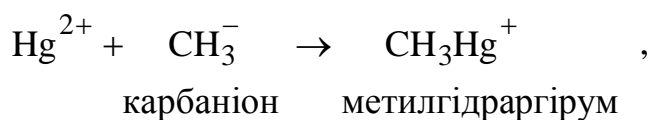
Сполуки Zn , Cd , Hg можуть викликати порушення білкового обміну,
що проявляється у виділенні білків плазми через нирки (протеїнурія).

Токсична дія катіонів металів ІІБ-групи на організм полягає також у
небезпеці їх взаємодії з гідроген-сульфідними SH-групами білків, ферментів і
амінокислот з утворенням слабкодисоційованих і здебільшого – нерозчинних
сполук. Блокування SH-груп призводить до порушення структури білків і, як
наслідок, – гальмування активності ферментів і коагуляції (згортання) білків.
Іони двовалентних металів блокують одночасно дві SH-групи:



тому в таких реакціях катіони є акцепторами, а сульфур – донором електронів. Найбільша хімічна спорідненість до SH-груп притаманна гідраргірум-іонам з вищими комплексотвірними властивостями, які й утворюють більш міцні донорно-акцепторні зв'язки з сульфуром. SH-групи входять до складу понад 100 ферментів, активність яких гальмується внаслідок блокування активних центрів.

Токсична дія елементів залежить від того, у складі якої хімічної сполуки вони потрапляють до організму. Найтоксичнішими є форми, які розчиняються у ліпідах і легко проникають крізь мембрану до клітини. Відомий випадок масового отруєння ртуттю в Японії: неорганічні сполуки гідраргіруму під дією ферментів мікроорганізмів перетворювались на метилгідраргірум:



який накопичувався у рибинах, а потім з їжею потрапляв до організму людей. CH_3Hg^+ розчиняється у ліпідах, тому накопичується в організмі, зокрема у мозку, поступово концентрується та викликає незворотні руйнування і смерть.

Використання сполук цинку і гідраргіруму в медицині ґрунтується на їх в'язучій, припікаючій і антисептичній дії. Каплі для очей – це 0,25 %-й водний розчин цинку сульфату ZnSO_4 . В стоматології цинку хлорид ZnCl_2 та цинку оксид ZnO використовують для припікання папілом, лікування запалень слизових оболонок. Гідраргіруму (II) хлорид HgCl_2 (сулема) дуже отруйна, але її водні розчини при значному розведенні (1:1000) застосовують для дезинфекції. Для лікування шкірних і венеричних захворювань використовують мазі, що містять гідраргіруму (II) оксид HgO і гідраргіруму (II) сульфід HgS . Гідраргіруму (I) хлорид Hg_2Cl_2 (каломель) слабо розчиняється у воді, тому менш небезпечний, і використовується у ветеринарії як проносний засіб.

Ртуть за звичайних умов – рідкий метал, здатний розчиняти інші метали з утворенням твердих сплавів – амальгам. У стоматології для пломбування зубів здавна використовують амальгами срібла і кадмію, які є хімічно інертними, легко пом'якшуються при нагріванні і тому легко формуються. Рідка ртуть використовується у медичних приладах – термометрах, тонометрах тощо. Джерело ультрафіолетового світла – ртутно-кварцові лампи містять га-

зоподібну ртуть (пару). При опроміненні лікарняних приміщень світлом цих ламп знищуються мікроорганізми, які присутні у повітрі. За допомогою ультрафіолетового світла лікують різні захворювання шкіри.

Таким чином, за характером дії на організм метали II Б-групи поділяють на необхідний для життєдіяльності Zn і токсичні домішкові Cd і Hg.

4.6. Дослідна частина

Реактиви:

- розчини солей: хрому (III) сульфат, калію дихромат, феруму (II) сульфат, калію йодид, натрію фосфат, амонію молібдат, калію перманганат, феруму (III) хлорид, амонію сульфід і роданід, купруму (II) сульфат, натрію сульфат (IV); натрію сульфід, карбонат, фторид і тіосульфат;
- гідрогену пероксид;
- етиловий спирт;
- молібдатний реактив;
- дрібнодисперсне залізо;
- розчин крохмалю;
- сухі солі: $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, FeSO_4 , MnSO_4 , CoCl_2 , CuSO_4 , ZnSO_4 , CdSO_4 ;
- розчин натрію ЕДТА;
- розчини хлоридної, сульфатної кислот, натрію гідроксиду концентраціями по 0,25 моль/л, концентрований розчин амоніаку.

Дослід 1. Відновні властивості солей хрому (III).

Отримайте розчин $\text{Na}_3[\text{Cr}(\text{OH})_6]$ взаємодією солі хрому (III) з надлишком лугу та додайте розчин гідрогену пероксиду. Нагрійте суміш до переходу забарвлення розчину з зеленого у жовтий, що вказує на утворення у розчині калію хромату. Чи можливий перебіг такої реакції у живих організмах?

Дослід 2. Окисні властивості сполук хрому (VI).

У дві пробірки налийте по 1–2 мл розчину калію дихромату та підкисліть його розведеною сульфатною кислотою. В одну з них прилийте свіжоприготовлений розчин солі феруму (II), у другу – розчин калію йодиду. Спостерігайте зміну забарвлення розчинів. Чи можливі такі процеси у живих організмах?

Дослід 3. Властивості солей молібдену.

Проведіть дослід між фосфат-іоном і молібдатним реактивом за реакцією



Чи підтверджують результати досліду, що надлишок молібдену у їжі порушує метаболізм Ca^{2+} і PO_4^{3-} , що призводить до зниження міцності кісток, викликаючи остеопороз?

Дослід 4. Утворення молібдену (VI) гетерополісполуки.

У крові Mo(VI) утворює стійкі ізополімолібдат-іони. Перевірте цю можливість на досліді : у пробірці нагрійте насичений розчин амонію молібдату. Спостерігайте випадіння кристалів $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Дослід 5. Окисні властивості сполук мангану (VII).

Антисептична дія калію перманганату визначається його високими окисними властивостями. Підтвердіть це дослідями.

5.1. У дві пробірки внесіть по 1–2 мл розчину калію перманганату. В одну з них прилийте розчин сульфатної кислоти, у другу – стільки ж розчину лугу. В обидві пробірки додайте етилового спирту. Розчини трошки підігрійте. Відмітьте зміну забарвлення.

5.2. Внесіть у пробірку 1–2 мл розчину калію перманганату і підкисліть його розведеною сульфатною кислотою. Додайте розчин гідрогену пероксиду. Який газ виділяється? Визначте окисник і відновник у цій реакції. Повторіть дослід, замінивши розчин гідрогену пероксиду на розчин калію йодиду.

Дослід 6. Окисні властивості сполук феруму (III).

Сполуки феруму (III) є більш стійкими на повітрі, і тому вони потрапляють в організм з їжею. Перевірте на дослідах, чи можливе їх відновлення до феруму (II), який міститься у ферумвмісних білках (гемоглобіні).

У дві пробірки внесіть по декілька крапель розчину феруму (III) хлориду, в одну пробірку додайте розчин калію йодиду, у другу – розчин амонію сульфідіду. Запишіть свої спостереження та рівняння реакцій, що перебігають. Майте на увазі, що у другому випадку утворюється колоїдний розчин сірки та осад феруму (II) сульфідіду.

Дослід 7. Відновні властивості заліза.

Для лікування анемії інколи використовують дрібнодисперсне залізо. Підтвердіть цю можливість реакцією заліза з хлоридною кислотою.

Дослід 8. Відновні властивості сполук феруму (II).

Внесіть у дві пробірки розчин феруму (II) сульфату. В одну з них додайте рівні об'єми розведеної сульфатної кислоти і розчину гідрогену пероксиду. Потім в обидві пробірки внесіть по краплях розчин амонію роданіду. У якій пробірці спостерігається червоне забарвлення і чому?

Дослід 9. Окисні властивості сполук купруму (II).

У пробірку внесіть 1–2 мл розчину купруму (II) сульфату та додайте по краплях розчин калію йодиду. Спостерігайте утворення осаду купруму (I) йодиду та забарвлення розчину у жовтий колір. Напишіть рівняння відповідної окисно-відновної реакції. Частина осаду залиште для виконання дослідів 13. Для виявлення у реакційній суміші вільного йоду додайте у пробірку декілька крапель розчину крохмалю. Для встановлення кольору осаду купруму (I) йодиду додайте у пробірку по краплях розчин натрію сульфату (IV) до зникнення синього забарвлення розчину. Відмітьте колір осаду та напишіть рівняння реакцій, що перебігали.

Дослід 10. Гідроліз солей мікроелементів d-сімейств VI–X груп ПСЕ.

У пробірки окремо внесіть по декілька кристаликів солей, формули яких наведені у табл. 4.1.

Таблиця 4.1 – Результати дослідів

№ з/п	Формула солі	Колір індикатору	Кислотність середовища	pH
	<i>Мікроелементи</i>			
1	$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$			
2	FeSO_4			
3	MnSO_4			
4	CoCl_2			
5	CuSO_4			
6	ZnSO_4			
7	CdSO_4			

Прилийте по 1–2 мл дистильованої води. Універсальним індикатором визначте pH середовища у кожному випадку. Результати дослідів оформіть у вигляді таблиці.

Якими способами можна підсилити або навпаки – загальмувати процес гідролізу кожної солі?

Дослід 11. Утворення нерозчинних солей мікроелементів d-сімейств VI–X груп ПСЕ.

11.1. Отримайте окремо хромати кальцію і магнію та визначте їх розчинність.

11.2. Отримайте окремо карбонати, фосфати та сульфідні досліджуваних елементів (хрому, мангану, феруму, кобальту, цинку, кадмію та купруму) взаємодією їх розчинних солей з натрію карбонатом, натрію ортофосфатом і натрію сульфідом. Визначте, які з отриманих сполук є нерозчинними, відмітьте колір осадів та залиште їх для проведення дослідів 12. Майте на увазі, що при взаємодії купруму сульфату та натрію карбонату утворюється основна сіль $(\text{CuOH})_2\text{CO}_3$. Порівняйте відомі значення їх ДР з ДР карбонатів і ортофосфатів кальцію і магнію. Які катіони перемагають у конкуренції за карбонат-, ортофосфат- і сульфід-аніони? На підставі значень відповідних ДР оцініть токсичність сполук Cr(III) і Cr(VI), а також можливість заміни Mg на Mn.

11.3. Отримайте окремо фториди та йодиди досліджуваних елементів (хрому, мангану, феруму, кобальту, цинку, кадмію та купруму) взаємодією їх розчинних солей з натрію фторидом і калію йодидом. Визначте, які з отриманих сполук є нерозчинними, відмітьте колір осадів та залиште їх для проведення дослідів 12. Порівняйте їх розчинність або ДР з аналогічними солями кальцію і магнію.

Дослід 12. Дослідження конкуруючих гетерогенних і комплексотвірних процесів.

12.1. Кожний осад, отриманий у досліді 11.2, розлийте у дві пробірки. В одному випадку додайте до осаду розчин ЕДТА, а у другому – концентрований розчин амоніаку. Чи у всіх випадках спостерігається розчинення осадів? Результати дослідів підтвердіть значеннями ДР та констант нестійкості відповідних сполук.

12.2. Кожний осад, отриманий у досліді 11.3, розлийте у три пробірки. В одному випадку додайте до осаду надлишок розчину натрію фториду або калію йодиду відповідно, у другому – концентрований розчин амоніаку, а в третьому – розчин ЕДТА. Чи у всіх випадках спостерігається розчинення осадів? Результати дослідів підтвердіть значеннями ДР та констант нестійкості відповідних сполук. Які іони конкурують у цих процесах? За результата-

ми дослідів 12.1 і 12.2 з'ясуйте, чи можуть аналогічні процеси перебігати у живих організмах?

Майте на увазі, що утворення стійких комплексів супроводжується повним розчиненням осадів. Утворення мутної рідини означає не розчинення осаду, а його пептизацію.

Чи свідчать результати дослідів 11 і 12, що токсична дія досліджуваних елементів, особливо купруму, обумовлена їх взаємодією з тіольними($-SH$) та аміно($-NH_2$) групами, внаслідок чого білки стають нерозчинними, втрачають ферментативну активність, що порушує життєдіяльність організмів?

Зробіть висновок, як змінюється токсичність досліджуваних елементів зі збільшенням їх атомного номера.

Дослід 13. Одержання тіосульфатного комплексу купруму(I).

У пробірку з осадом купруму йодиду (I) додайте декілька крапель розчину натрію тіосульфату до повного розчинення осаду, внаслідок утворення комплексного купруму тіосульфату.

4.7. Питання та вправи для контролю

1. Визначте, чи буде перевищено значення ГДК ртуті у повітрі, що дорівнює $0,01 \text{ мг/м}^3$, якщо крапля ртуті діаметром 3 мм при 25°C повністю випариться у закритому приміщенні об'ємом 20 м^3 .

2. ГДК високотоксичних елементів кадмію і ртуті у водних розчинах складає $0,001$ та $0,0005 \text{ мг/л}$ відповідно. Визначте, чи можна очистити промислові води від цих елементів обробкою натрію гідроксидом або натрію сульфідом. Який метод є більш ефективним?

3. Яке значення рН при 25°C треба підтримувати у стічних водах, щоб видалити іони купруму у вигляді купруму гідроксиду і знизити їх концентрацію до ГДК, яка дорівнює $0,1 \text{ мг/л}$.

4. Знайдіть остаточну молярну концентрацію іонів аргентуму (I) в розчині калію диціаноаргентату (I) концентрацією $0,01 \text{ моль/л}$, якщо надлишкова концентрація калію ціаніду складає $0,1 \text{ моль/л}$. Чи утвориться осад, якщо додати розчин калію сульфід у концентрацією $0,01 \text{ моль/л}$?

5. Перед скиданням промислових стоків проводиться осадження іонів аргентуму у вигляді AgCl при 25°C і ГДК іонів Cl^- у воді $0,001 \text{ моль/л}$. Яка маса іонів аргентуму розсіюється в оточуюче середовище за місяць, якщо обсяг стоків становить 1000 л на добу?

6. Визначте, з яким з галогенід-іонів (Cl^- , Br^- , I^-) дихромат-іон практично необоротно реагує у кислому середовищі при стандартних умовах? Який об'єм розчину ка-

лієвої солі визначеного галогеніду концентрацією 0,075 моль/л необхідний, щоб знешкодити токсичні дихромат-іони концентрацією 0,01 моль/л в об'ємі розчину 3 л? ГДК ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) = 0,05 мг/л.

7. Визначте масу ніколу, що потрапляє в оточуюче середовище з промисловими стоками, об'єм яких складає 10 000 л на рік, якщо передчасно проводити осадження ніколу гідроксиду розчином лугу концентрацією 0,001 моль/л при 25 °С.

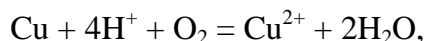
8. Споживання молібдену з їжею знаходиться в межах 0,1–0,3 мг на добу. Яку масу $(\text{PO}_4)^{3-}$ може зв'язати у комплекс $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$ надлишок молібдену масою 0,05 г? Яка маса нерозчинних кристалів $\text{Ca}_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]_2$ може при цьому утворитися?

9. Аналог комплексу $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ входить до складу вітаміну B_{12} . Визначте рівноважну концентрацію отруйних іонів CN^- , припускаючи, що концентрація комплексу складає 1 моль/л, а значення константи нестійкості 10^{-64} .

10. Кобальту хлорид у вигляді 20 %-го розчину використовують у медицині для лікування гіпертонічної хвороби. Визначте, який об'єм розчину з $\omega(\text{CoCl}_2)=30\%$ ($\rho = 1,31$ г/мл) необхідний для приготування 750 мл розчину з $\omega(\text{CoCl}_2)=20\%$ ($\rho = 1,20$ г/мл).

11. Токсична доза іонів аргентуму для живих організмів складає 60 мг. Чи можна перепускати через електролізер струм силою 500 мА протягом 30 хв для отримання "срібної води" об'ємом 1 л, щоб не перевищити токсичну дозу?

12. ГДК іонів купруму у воді становить 0,1 мг/л. Чи можна досягти цієї концентрації у розчині, що зберігається у мідній ємності об'ємом 1,5 л, за реакцією



якщо вміст розчиненого кисню складає 31 мл/л, а рН розчину дорівнює 3.

13. Визначте, чи відбудеться руйнування комплексу $[\text{HgY}]^{2-}$ ($K_n = 1,6 \cdot 10^{-22}$) при додаванні до його розчину об'ємом 50 мл і концентрацією 0,01 моль/л розчину натрію сульфіді об'ємом 100 мл та концентрацією 0,1 моль/л, якщо ДР малорозчинної сполуки, що утворюється, дорівнює $1,6 \cdot 10^{-52}$.

14. У якому випадку легше зв'язати іони кадмію (II):

- у кислому розчині з рН 5, що отриманий перепусканням через нього карбону (IV) оксиду об'ємом 2,5 л, $\text{ДР}(\text{CdCO}_3) = 1,0 \cdot 10^{-12}$;
- у лужному розчині з рН 11, $\text{ДР}(\text{Cd}(\text{OH})_2) = 4,3 \cdot 10^{-15}$,

припускаючи, що концентрація іонів Cd^{+2} складає 10^{-3} моль/л.

15. Відомо, що кадмій здатний витіснити цинк з організму. Для підтвердження цього факту порівняйте константи нестійкості комплексів $[\text{ZnY}]^{2-}$ та $[\text{CdY}]^{2-}$. Визначте, якої концентрації іонів кадмію достатньо для утворення комплексу $[\text{CdY}]^{2-}$, якщо концентрація лігандів складає 0,001 моль/л.

16. Визначте остаточну концентрацію токсичних іонів CrO_4^{2-} у воді з кальцієвою твердістю 5,5 ммоль/л. Чи досягається ГДК хромат-іонів, яка складає 0,05 мг/л ?

РОЗДІЛ 5 ЯКІСНИЙ АНАЛІЗ БІОГЕННИХ ЕЛЕМЕНТІВ

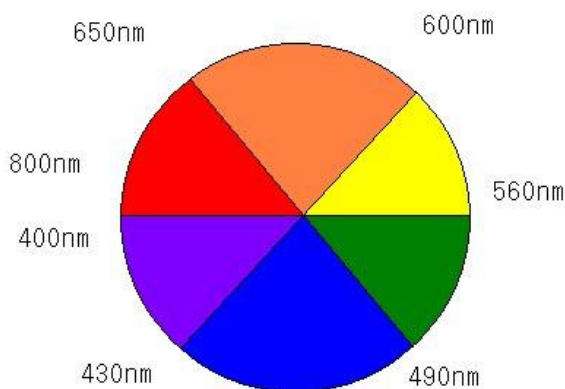


Рисунок 5.1 – Розподіл кольорів за довжиною хвилі

5.1. Порівняльний хімічний аналіз

Аналітична хімія як наука має особливе значення для всіх галузей діяльності людини та технологічних процесів. Методи аналітичної хімії дозволяють установити якісний або кількісний склад різних систем, у тому числі і біохімічних. Задачею якісного аналізу є визначення присутності в об'єкті, що досліджується, хімічних сполук або окремих хімічних елементів, серед них і біогенних. Якісний аналіз ґрунтується на хімічних реакціях, які супроводжуються чітким візуальним ефектом (утворення осаду, виділення газу, поява нового забарвлення) (рис. 5.1).

У систематичному аналізі використовують групові реагенти, що дозволяє намітити тактику аналізу. Так, для відкриття катіонів використовують розчини кислот, лугів, амоніаку, що дозволяє розділити їх на декілька груп.

1. Катіони, що не утворюють осадів, з жодним з наведених реактивів (Na^+ , K^+ , NH_4^+).
2. Катіони, що утворюють нерозчинні хлориди (Ag^+ , Pb^{2+}).
3. Катіони, що утворюють нерозчинні сульфати (Pb^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+}).

4. Катіони, що утворюють гідроксиди, розчинні у надлишку лугу (Zn^{+2} , Al^{+3} , Cr^{+3}).

5. Катіони, що утворюють гідроксиди, нерозчинні у надлишку лугу або в амоніаку (Mg^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+}).

6. Катіони, що утворюють гідроксиди, розчинні в амоніаку (Ni^{2+} , Cd^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Hg^{2+}).

Аніони поділяють на групи за їх здатністю до участі у окисно-відновних реакціях або реакціях осадження.

За перебігом реакцій осадження розрізняють такі групи.

1. Аніони, що утворюють осади з аргентуму нітратом у присутності нітрат-іона NO_3^- (Cl^- , Br^- , I^- , S^{2-} , CNS^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$).

2. Аніони, що утворюють осади з барію хлоридом у нейтральному середовищі ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, SO_3^{2-} , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , PO_4^{2-} , $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$).

3. Аніони, що не утворюють осади з жодним з наведених реактивів (NO_3^- , NO_2^- , CH_3COO^-).

При обробленні деяких аніонів сильними кислотами утворюються газоподібні або інші продукти:

- NO_2^- – бурий газ NO_2 ;
- CO_3^{2-} – безбарвний газ CO_2 ;
- сульфурвмісних аніонів (SO_3^{2-} , SO_4^{2-} , S^{2-}) – колоїдна сірка.

За можливістю участі в окисно-відновних реакціях розрізняють:

1) аніони-окисники, які, реагуючи у кислому середовищі з калію йодидом, утворюють вільний йод (NO_3^- , NO_2^-);

2) аніони-відновники, що вступають до реакції з підкисленим розчином калію перманганату ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, SO_3^{2-} , S^{2-} , NO_2^- , CNS^- , Cl^- , Br^- , I^-). Сульфурвмісні аніони, що є більш сильними відновниками, реагують також із йодом;

3) аніони, що не проявляють окисно-відновних властивостей у водних розчинах (CO_3^{2-} , PO_4^{2-} , SO_4^{2-} , $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$, CH_3COO^-).

Катіони здатні забарвлювати полум'я різними кольорами (рис. 5.2), на чому переважно і ґрунтується визначення сполук s-елементів.

При здійсненні аналітичних досліджень необхідно брати до уваги залежність кольору розчину від ступеню окиснення елементу в сполучі (рис. 5.2)

та забарвлення комплексних сполук катіонів з різними за природою лігандами (рис. 5.4).

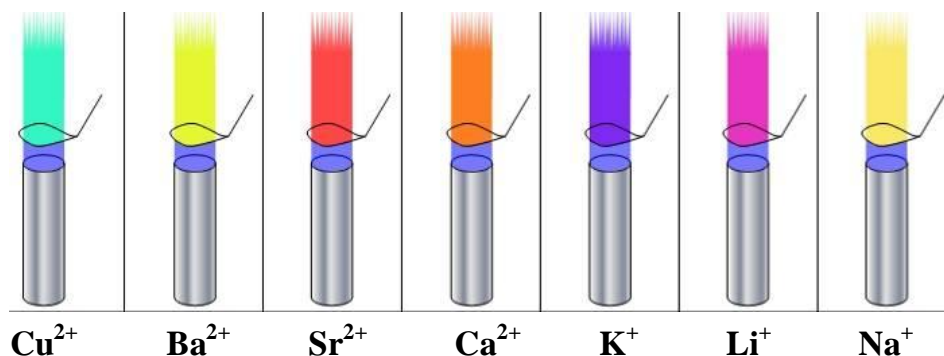


Рисунок 5.2 – Забарвлення полум'я різними катіонами

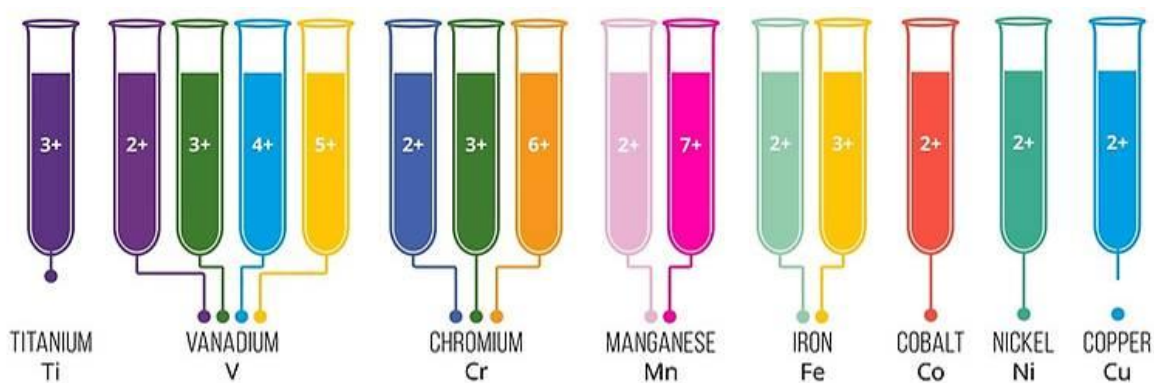


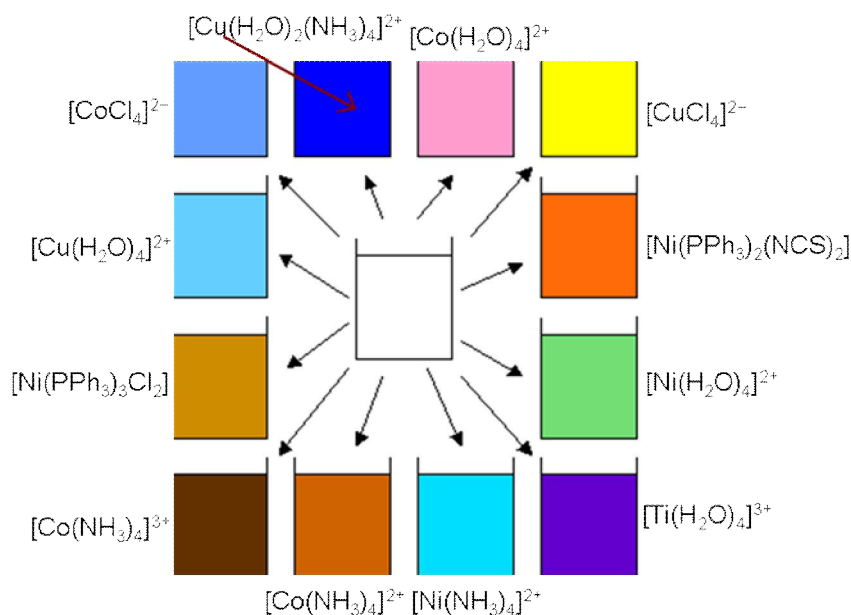
Рисунок 5.3 – Забарвлення розчинів елементів у різних ступенях окиснення

5.2 Дослідна частина

Реактиви:

- розчини солей: натрію сульфати (IV) і (VI), хлорид, бромід, ацетат, нітрати (III) і (V), сульфід, тіосульфат, карбонат, ортофосфат, гідрофосфат і фосфат; калію роданід, йодид, перманганат, хромат; магнію хлорид, амонію хлорид, аргентуму і плюмбуму нітрати; кальцію, стронцію, барію, амонію хлориди; феруму (II) сульфат, феруму (III) хлорид; магнію, мангану, алюмінію, хрому, цинку, купруму, кобальту, ніколу, кадмію, цинку сульфати; натрію гідротартрат і гексанітрокобальтат; стануму і хрому (III) сульфати; калію гексаціаноферат (II) і гексаціаноферат (III); сіль Мора, амонію роданід;
- аміачний буферний розчин;
- йодна вода, розчин амонію сульфідіду;
- дигідрогену пероксид, аміловий спирт, розчин диметилглікоксиму;

- молібдатний реактив;
- смужки міді;
- розчин крохмалю;
- універсальний та лакмусовий індикаторні папери;
- сухі солі: $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$, FeSO_4 , MnSO_4 , CoCl_2 , CuSO_4 , ZnSO_4 , CdSO_4 ;
- розчин натрію ЕДТА;
- розчини хлоридної, сульфатної, нітратної, ацетатної кислот, натрію гідроксиду концентраціями по 0,25 моль/л, концентровані розчини кальцію гідроксиду, натрію гідроксиду, нітратної кислоти, амоніаку.



**Рисунок 5.4 –
Забарвлення
розчинів
комплексних
сполук.
PPh – ліганд
трифенілфосфін**

Дослід 1. Якісні групові реакції аніонів, що базуються на їх окисно-відновних властивостях.

У три пробірки налейте розчин натрію сульфату (IV). У першу пробірку додайте розчин калію йодиду та розведений розчин сульфатної кислоти, у другу – водний розчин йоду, у третю – розчин калію перманганату, що підкислений розведеною сульфатною кислотою. Аналогічні досліди проведіть з розчинами солей, аніони яких вказані в табл. 5.1. Результати спостережень оформіть за зразком нижче.

За результатами дослідів зробіть класифікацію аніонів за схемою:

- аніони, що мають переважно окисні властивості;
- аніони, що мають переважно відновні властивості;
- аніони, що не проявляють окисно-відновних властивостей.

Свої спостереження опишіть рівняннями відповідних реакцій.

Таблиця 5.1 – Результати дослідів

Аніон, що досліджується	Спостереження при додаванні реактивів		
	I^- , H^+	I_2	MnO_4^- , H^+
SO_3^{2-}			
Br^-			
CH_3COO^-			
NO_2^-			
NO_3^-			
S^{2-}			
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$			
SCN^-			
Cl^-			
CO_3^{2-}			
PO_4^{3-}			

Дослід 2. Якісні групові реакції аніонів, що базуються на реакціях осадження.

2.1. У пробірку налейте 1 мл солі натрію або калію нітрату (III) та додайте розчин плюмбуму нітрату. Аналогічні дослідів проведіть з розчинами солей, аніони яких вказані в табл. 5.2.

Таблиця 5.2 – Результати дослідів

Аніони, що досліджуються	NO_2^-	Cl^-	Br^-	I^-	CNS^-	S^{2-}	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	CH_3COO^-
Спостереження при додаванні $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$								

2.2. У пробірку налейте 1 мл розчину натрію сульфату та додайте розчин барію хлориду. Аналогічні дослідів проведіть з розчинами солей, аніони яких вказані в табл. 5.3.

Таблиця 5.3 – Результати дослідів

Аніони, що досліджуються	SO_4^{2-}	SO_3^{2-}	$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	PO_4^{3-}	CO_3^{2-}	CrO_4^{2-}	NO_2^-	CH_3COO^-
Спостереження при додаванні BaCl_2								

Запишіть кольори осадів та рівняння проведених реакцій. Виділіть аніони, які не утворюють осадів з досліджуваними реактивами.

За результатами дослідів зробіть класифікацію аніонів за схемою:

- аніони, що утворюють осад з плюмбуму нітратом;
- аніони, що утворюють осад з барію хлоридом;
- аніони, що не утворюють осад з досліджуваними реактивами.

	Fe ^{II}	Fe ^{III}	Co ^{II}	Cu ^{II}	Al ^{III}	Cr ^{III}
Hydrated Ion	[Fe(H ₂ O) ₆] ²⁺ Pale green Soln	[Fe(H ₂ O) ₆] ³⁺ Yellow/brown Soln	[Co(H ₂ O) ₆] ²⁺ Pink Soln	[Cu(H ₂ O) ₆] ²⁺ Blue Soln	[Al(H ₂ O) ₆] ³⁺ Colourless Soln	[Cr(H ₂ O) ₆] ³⁺ Green Soln
OH⁻, dilute	[Fe(H ₂ O) ₄ (OH) ₂] Dark green Ppt	[Fe(H ₂ O) ₃ (OH) ₃] Brown Ppt	[Co(H ₂ O) ₄ (OH) ₂] Blue/green Ppt	[Cu(H ₂ O) ₄ (OH) ₂] Blue Ppt	[Al(H ₂ O) ₃ (OH) ₃] White Ppt	[Cr(H ₂ O) ₃ (OH) ₃] Green Ppt
OH⁻, concentrated	[Fe(H ₂ O) ₄ (OH) ₂] Dark green Ppt	[Fe(H ₂ O) ₃ (OH) ₃] Brown Ppt	[Co(H ₂ O) ₄ (OH) ₂] Blue/green Ppt	[Cu(H ₂ O) ₄ (OH) ₂] Blue Ppt	[Al(OH) ₄] ⁻ Colourless Soln	[Cr(OH) ₆] ³⁻ Green Soln
NH₃, dilute	[Fe(H ₂ O) ₄ (OH) ₂] Dark green Ppt	[Fe(H ₂ O) ₃ (OH) ₃] Brown Ppt	[Co(H ₂ O) ₄ (OH) ₂] Blue/green Ppt	[Cu(H ₂ O) ₄ (OH) ₂] Blue Ppt	[Al(H ₂ O) ₃ (OH) ₃] White Ppt	[Cr(H ₂ O) ₃ (OH) ₃] Green Ppt
NH₃, concentrated	[Fe(H ₂ O) ₄ (OH) ₂] Dark green Ppt	[Fe(H ₂ O) ₃ (OH) ₃] Brown Ppt	[Co(NH ₃) ₆] ²⁺ Straw coloured Soln	[Cu(NH ₃) ₄ (H ₂ O) ₂] ²⁺ Deep blue Soln	[Al(H ₂ O) ₃ (OH) ₃] White Ppt	[Cr(NH ₃) ₆] ³⁺ Green Soln
CO₃²⁻	FeCO ₃ Dark green Ppt	[Fe(H ₂ O) ₃ (OH) ₃] Brown Ppt + bubbles	CoCO ₃ Pink Ppt	CuCO ₃ Blue/green Ppt		

Рисунок 5.5 –Забарвлення розчинів солей і комплексних сполук та осадів

Soln – розчинна сполука; Ppt – осад;

dilute – розведений розчин; bubbles – бульбашки

Дослід 3. Якісні реакції виявлення аніонів летких кислот.

3.1 У пробірку з газовідводною трубкою помістіть декілька кристалів натрію сульфату (IV) та додайте розведеної сульфатної кислоти. Газ, що виділяється, пропустіть через підкислений сульфатною кислотою розчин калію перманганату. Спостереження опишіть рівняннями хімічних реакцій.

3.2. У пробірку з газовідводною трубкою помістіть розчин натрію карбонату та додайте розведеної сульфатної кислоти. Газ, що виділяється, пропустіть через насичений розчин кальцію гідроксиду.

Запишіть спостереження, рівняння реакцій та зробіть висновки.

Дослід 4. Якісні реакції на аніон PO₄³⁻.

4.1. У пробірку внесіть 5–6 крапель розчину амонію молібдату, що підкислений нітратною кислотою, та додайте до нього Na₃PO₄. Пробірку з розчином трохи нагрійте. Спостерігайте випадіння жовтого осаду, що підтверджує наявність у розчині аніона фосфатної кислоти.

4.2. У пробірку налейте 1 мл. розчину солі магнію хлориду, додайте рівний за об'ємом розчин NH_4OH та 3–4 мл розчину NH_4Cl до розчинення осаду, що утворився спочатку. Потім прилийте 2–3 мл розчину Na_2HPO_4 . Запишіть свої спостереження та рівняння відповідних реакцій.

4.3. До розчину, що містить фосфат-аніон, додайте розчин аргентуму нітрату. Спостерігайте утворення жовтого осаду. Запишіть рівняння реакції.

Дослід 5. Якісна реакція на іон S^{2-} .

Отримайте осад плюмбуму сульфіді, як описано у досліді 2.1, що є характерною реакцією відкриття сульфід-іона.

Дослід 6. Характерні реакції на галогенід-іони.

До розчинів солей NaCl , KBr , KI прилийте 1–2 краплі розчину аргентуму нітрату. До осадів, що утворилися, додайте по 2–3 краплі розведеного розчину нітратної кислоти та спостерігайте їх розчинення.

Дослід 7. Якісна реакція на іон NO_3^- . У розчин концентрованої нітратної кислоти помістіть декілька смужок міді. Спостерігайте забарвлення розчину та виділення бурого газу. Напишіть рівняння відповідної окисно-відновної реакції.

Дослід 8. Якісні групові реакції катіонів, що базуються на реакціях осадження. У пробірки налейте по 1 мл розчинів перелічених нижче солей та відмітьте кольори осадів, що утворюються при додаванні нижче перелічених реактивів.

До солей плюмбуму та аргентуму додайте розчин калію хлориду.

До солей плюмбуму, кальцію, стронцію, барію та амонію додайте розчин натрію сульфату.

До солей алюмінію, хрому, цинку, амонію додайте розчин лугу; чи розчиняються осаді при додаванні надлишку лугу?

До солей феруму (III), феруму (II), мангану, магнію – розчин лугу; чи розчиняються осаді при додаванні надлишку лугу?

До солей купруму, кобальту, ніколу, кадмію, цинку додайте концентрований розчин амоніаку, відмітьте утворення осадів та їх розчинення при додаванні надлишку розчину амоніаку (у пробірку із розчином солі кобальту додайте декілька кристалів амонію хлориду).

До солей феруму (II), феруму (III), мангану, цинку, алюмінію і хрому додайте буферний розчин $\text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$ та прилийте розчин амонію суль-

фіду. Майте на увазі, що при взаємодії солей хрому та алюмінію утворюються відповідні гідроксиди внаслідок повного гідролізу.

Запропонуйте форму таблиці для оформлення результатів дослідів. Визначте катіони, які не утворюють осади з досліджуваними реактивами.

Дослід 9. Якісна реакція на іон амонію.

У пробірку помістіть 1–2 мл розчину амонію хлориду та додайте концентрований розчин лугу. Вміст пробірки трохи підігрійте і до її отвору піднесіть смужку вологого лакмусового паперу. За зміною її кольору визначте рН та відмітьте специфічний запах реакційної суміші.

Дослід 10. Якісні реакції на катіони K^+ , Mg^{2+} , Ba^{2+} .

10.1. До 1 мл розчину солі калію додайте 1 мл розчину гідротартрату натрію $NaHC_4H_4O_6$. Для початку утворення кристалічного осаду $KHC_4H_4O_6$ з пересиченого розчину вміст пробірки охолодіть і потріть скляною паличкою стінки пробірки. Визначте, як впливають кислоти та луги на розчинність осаду.

10.2. До 1 мл розчину солі калію, що підкислений розведеною оцтовою кислотою, додайте 2–3 краплі розчину натрію гексанітрокобальтату (III). Спостерігайте утворення жовтого осаду та перевірте його розчинність у сильних кислотах, лугах та при нагріванні.

10.3. Повторіть дослід 4.2, який є також якісною реакцією на катіон магнію.

10.4. У пробірку з розчином барію хлориду додайте розчин калію хромату. Спостерігайте утворення жовтого кристалічного осаду.

Дослід 11. Якісні реакції на катіони Sn^{2+} і Pb^{2+} .

11.1. До розчину солі плюмбуму додайте 2–3 краплі калію йодиду. Плюмбум йодид PbI_2 , що утворюється у вигляді жовтого осаду, практично не розчиняється у холодній воді, але добре розчиняється в гарячій. При охолодженні розчину осад має вигляд золотисто-жовтих кристалів.

11.2. До розчинів солей стануму і плюмбуму додайте 2–3 краплі натрію сульфідіду. Утворюються осади SnS бурого кольору і PbS чорного кольору, які нерозчинні у воді, але розчиняються у концентрованій нітратній кислоті.

Дослід 12. Якісна реакція на іон Cr^{3+} .

У пробірку помістіть приблизно 15 крапель розчину хрому (III) хлориду, додавайте по краплях концентрований розчин лугу до повного розчинення осаду $Cr(OH)_3$, що спочатку утворюється, а потім – 5–6 крапель розчину дигідрогену пероксиду. Вміст пробірки обережно підігрійте та відмітьте ко-

лір розчину, що обумовлений виникненням хромат-іонів. Пробірку охолодіть під струменем води, додайте ще 2–3 краплі розчину дигідрогену пероксиду, а потім 10–15 крапель амілового спирту і зразу ж підкисліть розчином сульфатної кислоти (2–3 краплі). Спостерігайте забарвлення органічного шару внаслідок утворення хрому (V) оксиду.

Дослід 13. Якісні реакції на іони Fe^{2+} , Fe^{3+} , Co^{2+} , Ni^{2+} .

13.1. Приготуйте у пробірці розчин солі Мора и додайте 1 краплю розчину калію гексаціаноферату (III) $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, що називають червоною кров'яною сіллю. Відмітьте колір осаду, що утворився і має назву турнбулева синь.

13.2. Помістіть у пробірку 2–3 краплі розчину феруму (III) хлориду і додайте 1 краплю розчину калію гаксаціаноферату (II) $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, яка має назву жовтої кров'яної солі. Відмітьте колір осаду під назвою берлінська лазур.

13.3. Помістіть в одну пробірку 1–2 краплі розчину феруму (III) хлориду, а у другу – сіль Мора. Додайте 1 краплю розчину калію роданіду. Відмітьте яскраво-червоний колір розчину у першій пробірці. Потім перенесіть 1 краплю розчину, що утворився у першій пробірці, у другу пробірку і додайте 8–10 крапель води.

13.4. Налийте у пробірку 2–3 краплі розчину кобальту хлориду та подійте на нього декількома краплями концентрованого розчину калію або амонію роданіду. Спостерігайте утворення синьої комплексної сполуки кобальту.

13.4. Налийте у дві пробірки 2–3 краплі розчину ніколу хлориду. У першу пробірку прилийте 2–3 краплі розчину амонію гідроксиду, спочатку до утворення осаду, а потім до його розчинення внаслідок утворення комплексної сполуки блакитного кольору. У другу пробірку прилийте 2–3 краплі розчину диметилгліоксиму. Спостерігайте утворення яскраво-червоного осаду.

Дослід 14. Характерні реакції на d^{9-10} елементи.

14.1. Іон купруму (II) відкривають проведенням групової якісної реакції, як описано у досліді 8.

14.2. Помістіть у пробірку 2–3 краплі розчину цинку сульфату і додайте 1 краплю розчину калію гаксаціаноферату (II) $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Відмітьте утворення білого осаду, який не розчиняється в кислотах.

14.3. Отримайте комплексну сполуку $\text{K}[\text{BiI}_4]$ та додайте її до розчину солі кадмію. Спостерігайте утворення чорного осаду за реакцією



У надлишку KI осад розчиняється, і розчин стає помаранчевим.

5.3. Питання та вправи для контролю

1. На підставі окисно-відновних потенціалів визначте можливість виявлення аніонів у розчинах, що наведені у табл. 5.4, за допомогою вказаних реактивів. Укажіть продукти реакцій.

Таблиця 5.4 – Варіанти завдань

№ з/п	Аніон, що досліджується	Реактиви, pH середовища		
		Г, Н ⁺	I ₂	MnO ₄ ⁻ , Н ⁺
1	SO ₃ ²⁻			
2	Br ⁻			
3	NO ₂ ⁻			
4	NO ₃ ⁻			
5	S ²⁻			
6	S ₂ O ₃ ²⁻			
7	CrO ₄ ²⁻			
8	Cl ⁻			

2. На підставі значень добутків розчинності розрахувати, яку мінімальну концентрацію іонів, що наведені у табл. 5.5, можна визначити за допомогою вказаних реактивів.

Таблиця 5.5 – Варіанти завдань

Номер варіанта	Реактив	Іони
1	Pb(NO ₃) ₂ c = 10 ⁻² моль/л	Cl ⁻ , Br ⁻ , I ⁻ , S ²⁻ , SO ₃ ²⁻ , SO ₄ ²⁻ , PO ₄ ³⁻
2	BaCl ₂ c = 10 ⁻³ моль/л	SO ₄ ²⁻ , SO ₃ ²⁻ , PO ₄ ³⁻ , CO ₃ ²⁻ , CrO ₄ ²⁻
3	Na ₂ SO ₄ c = 10 ⁻³ моль/л	Pb ²⁺ , Ca ²⁺ , Sr ²⁺ , Ba ²⁺
4	NaOH c = 1 моль/л	Fe ²⁺ , Fe ³⁺ , Mg ²⁺ , Mn ²⁺

РОЗДІЛ 6

ХІМІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ВУГЛЕВОДНІВ

Залежно від будови розрізняють ациклічні вуглеводні, в молекулах яких атоми утворюють лінійні або розгалужені ланцюги, та ізоциклічні (карбоциклічні), молекули яких являють собою цикли (кільця) трьох і більше атомів С (табл. 6.1).

Ациклічні вуглеводні поділяються на насичені (аліфатичні), що мають тільки одинарні зв'язки (метан і його гомологи), і ненасичені, в молекулах яких є кратні зв'язки – подвійні і потрійні (табл. 6.2). Насичені вуглеводні метанового ряду (алкани, парафіни) є основною складовою частиною нафти і природного газу. **Циклічні вуглеводні** теж поділяють на дві підгрупи: на циклопарафіни і ароматичні вуглеводні. Останні відзначаються наявністю в молекулах так званого бензенового кільця, або ядра, яке складається з шести атомів карбону, зв'язаних між собою π -електронною суцільною хмарою, яка виникає внаслідок делокалізації спряжених подвійних зв'язків (табл. 6.3).

Таблиця 6.1 – Класифікація вуглеводнів

Ациклічні (з відкритим ланцюгом)				Карбоциклічні (зі замкненим ланцюгом)	
Насичені	Ненасичені			Насичені	Ненасичені
одинарний зв'язок	подвійний зв'язок	потрійний зв'язок	два подвійних зв'язки	одинарний зв'язок	бензенове кільце
алкани	алкени	алкіни	алкадієни	циклоалкани	арени

6.1. Властивості насичених вуглеводнів

Алкани. Одержання. Промислові способи:

- виділення з природних джерел (нафта та газ);
- синтетичні – гідрогенізація бурого вугілля, оксиду карбону (II), алкенів у

присутності каталізаторів за високих температур (рис. 6.1).

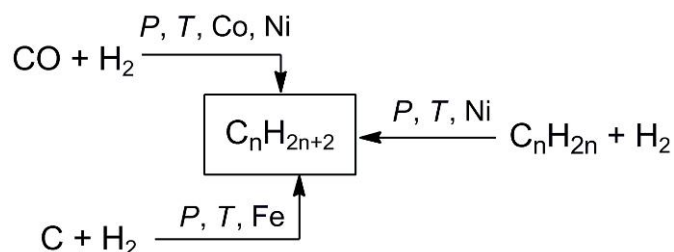
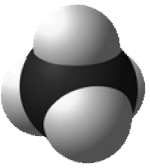
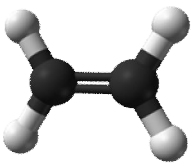

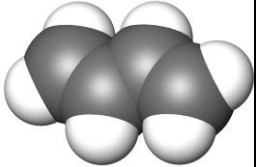


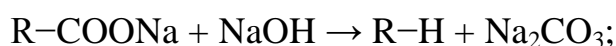
Рисунок 6.1 – Синтетичні способи одержання вуглеводнів

Таблиця 6.2 – Будова та фізичні властивості ациклічних вуглеводнів

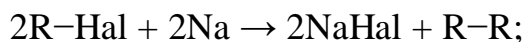
Вуглеводень	Алкани	Алкени	Алкіни	Алкадієни
Загальна формула	$\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$	C_nH_{2n}	$\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$	$\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$
Будова	$\text{C}-\text{C}$ тільки σ -зв'язки; sp^3 -гібридизація; тетраedr; валентні кути – $109^\circ 28'$; $l_{\text{C}-\text{C}} = 0,534 \text{ нм}$; $l_{\text{C}-\text{H}} = 0,1087 \text{ нм}$	$\text{C}=\text{C}$ один σ -зв'язок; один π -зв'язок; sp^2 -гібридизація; трикутник валентні кути – 120° ; $l_{\text{C}=\text{C}} = 0,134 \text{ нм}$	$\text{C}\equiv\text{C}$ один σ -зв'язок; два π -зв'язки; sp -гібридизація; молекула лінійна; валентні кути – 180° ; $l_{\text{C}\equiv\text{C}} = 0,120 \text{ нм}$	$-\text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C}-$ sp^2 -гібридизація; два подвійні зв'язки
				
Фізичні властивості	$\text{CH}_4-\text{C}_4\text{H}_{10}$ – гази; $\text{C}_5\text{H}_{12}-\text{C}_{16}\text{H}_{34}$ – рідини; після $\text{C}_{17}\text{H}_{36}$ – тверді речовини	$\text{C}_2\text{H}_4-\text{C}_4\text{H}_8$ – гази; $\text{C}_5\text{H}_{10}-\text{C}_{17}\text{H}_{34}$ – рідини; після $\text{C}_{18}\text{H}_{36}$ – тверді речовини	$\text{C}_2\text{H}_2-\text{C}_4\text{H}_6$ – гази; $\text{C}_5\text{H}_8-\text{C}_{17}\text{H}_{32}$ – рідини; після $\text{C}_{18}\text{H}_{34}$ – тверді речовини	бутадієн – газ; ізопрен – рідина ($T_{\text{кип}}=36^\circ\text{C}$); диметілбутадієн – рідина ($T_{\text{кип}}=70^\circ\text{C}$)

Лабораторні способи:

- сплавлення солей карбонових кислот з лугами:



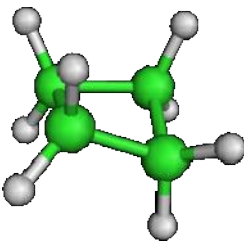
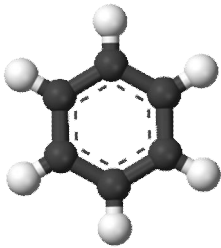
- синтез Вюрца:



- відновлення спиртів та галогенпохідних гідроген йодидом:



Таблиця 6.3 – Будова та фізичні властивості циклічних вуглеводнів

Вуглеводень	Циклоалкани	Арени
Загальна формула	C_nH_{2n}	$\text{C}_n\text{H}_{2n-6}$
Будова	C-C тільки σ -зв'язки; sp^3 -гібридизація; валентні кути – 100° ; $l_{\text{C-C}} = 0,534 \text{ нм}$	$-\text{C}=\text{C}-$ 6 σ -зв'язків; 3 π -зв'язки; sp^2 -гібридизація; валентні кути – 120° ; молекула планарна (6 π σ); $l_{\text{C=C}} = 0,140 \text{ нм}$
		
Фізичні властивості	C_3H_6 і C_4H_8 – гази; C_5H_{10} – $\text{C}_{16}\text{H}_{32}$ – рідини; після $\text{C}_{17}\text{H}_{34}$ – тверді речовини	Рідкі та тверді речовини

Алкани мають низьку реакційну здатність порівняно з іншими класами органічних сполук, що пояснюється міцністю σ -зв'язків. Ці сполуки здатні вступати в реакції заміщення (розрив зв'язку C-H) та реакції розщеплення (розрив зв'язку C-C), які проходять у досить жорстких умовах (T , P , ультрафіолетове випромінювання $h\nu$, ініціатор). Для слабкополярних зв'язків C-H та C-C характерний гомолітичний розрив зв'язків з утворенням радикалів. Отже, з алканами перебігають переважно реакції заміщення, а саме – галогенування, нітрування, а також окиснення (горіння), термічного і термokatалі-

тичного розкладання (крекінг), а також дегідрування за присутності каталізаторів (рис. 6.2).

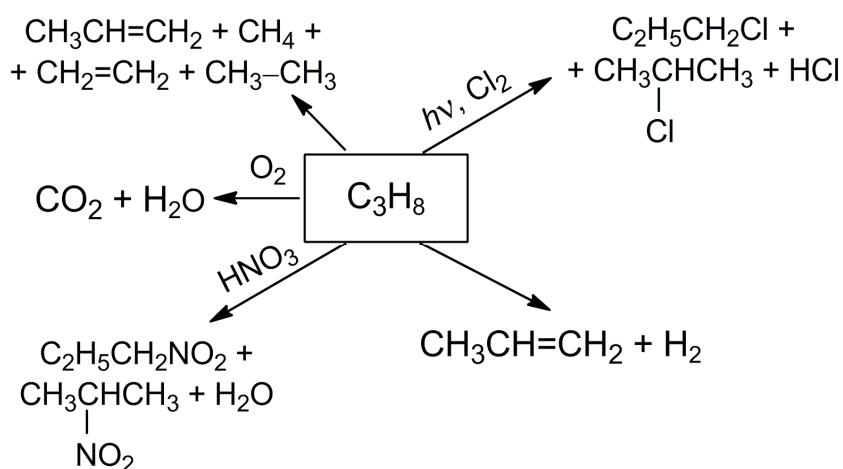


Рисунок 6.2 – Схема характерних реакцій пропану

Більшість циклоалканів – малореакційноздатні сполуки, які подібні за хімічними властивостями до насичених вуглеводнів, тобто вступають здебільшого у реакції заміщення. Виняток становлять циклопропан та циклобутан, які виявляють значну хімічну активність. Для циклопропану поряд із реакціями заміщення характерні також і реакції електрофільного приєднання (A_E), які супроводжуються розкриттям циклу (рис. 6.3).

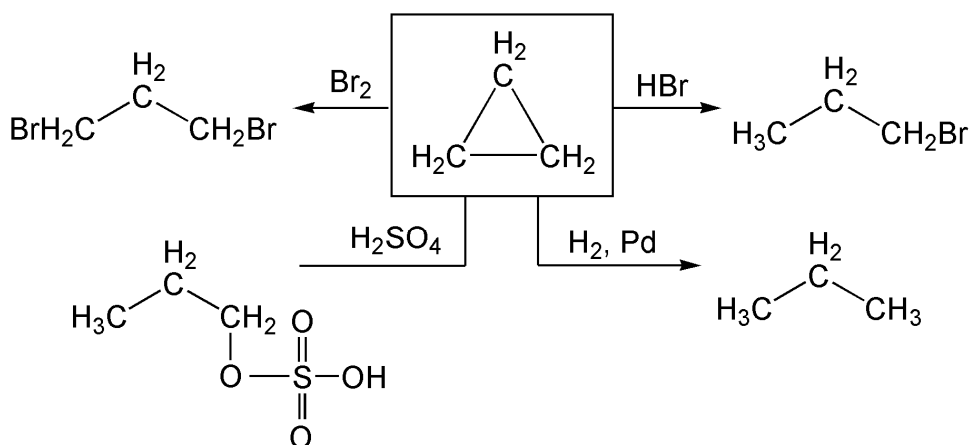


Рисунок 6.3 – Реакції електрофільного приєднання циклопропану

Реакції дегідрування і хлорування перебігають подібно до алканів, а окиснення відбувається у "жорстких" умовах з утворенням циклічних кетонів,

спиртів, а також дикарбонових кислот при розриві циклу та збереженні загальної кількості атомів карбону у вуглеводневому ланцюзі (рис. 6.4).

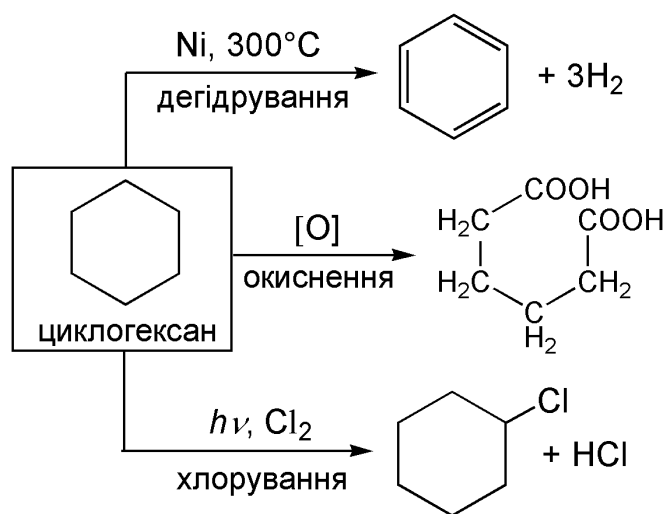


Рисунок 6.4 – Характерні реакції циклоалканів

Галогенпохідні алканів – продукти заміщення у вуглеводнях одного або кількох атомів гідрогену атомами галогенів. Залежно від характеру радикала, біля якого розміщений атом галогену, в аліфатичному ряду розрізняють первинні $\text{R}-\text{CH}_2\text{Hal}$, вторинні $\text{RR}'\text{CH}(\text{Hal})$ і третинні $\text{RR}'\text{R}''\text{C}(\text{Hal})$ похідні. Хімічні властивості галогенпохідних визначаються поляризованістю зв'язку $\text{C}-\text{Hal}$, яка зменшується в ряду $\text{I}, \text{Br}, \text{Cl}, \text{F}$, і будовою органічного радикала. Це один з найбільш реакційноздатних класів органічних сполук.

При взаємодії з водою і водними розчинами лугів утворюються *спирти*, з алкоголями – *етери*, з солями карбонових кислот – *естери*, з ціанідами – нітрили, з солями нітратної (III) кислоти – нітросполуки, з амоніаком – первинні аміни, з амінами – вторинні та третинні аміни; при дії Mg або Li в етері (діетиловому, діаміловому або тетрагідрофурані) утворюються магнійорганічні сполуки (реактиви Грін'єра) або літійорганічні сполуки ($\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$, CH_3Li), які широко використовують в органічному синтезі (рис. 6.5). При гідролізі дигалогенідів $\text{R}-\text{CHHal}_2$ або $\text{R}-\text{CHal}_2\text{R}'$ утворюються відповідно *альдегіди* або *кетони*, тригалогенідів RCHal_3 – *карбонові кислоти*.

Відновлення галогенпохідних приводить до утворення *алканів*. При дії концентрованих або спиртових розчинів лугів утворюються ненасичені

вуглеводні (алкени, алкіни) або циклоалкани (рис. 6.6). Аналогічний процес відбувається при дії металічного Zn у спиртовому середовищі.

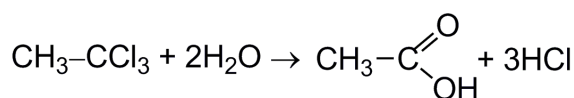
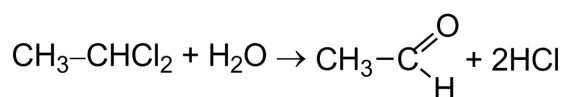
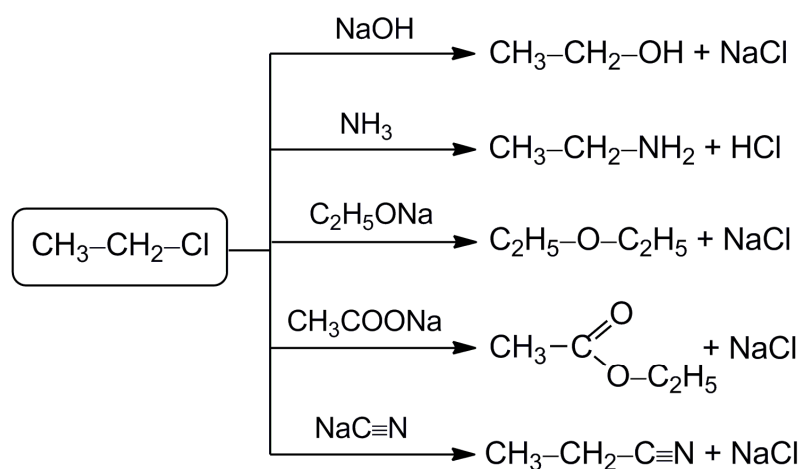


Рисунок 6.5 – Характерні реакції галогеналканів

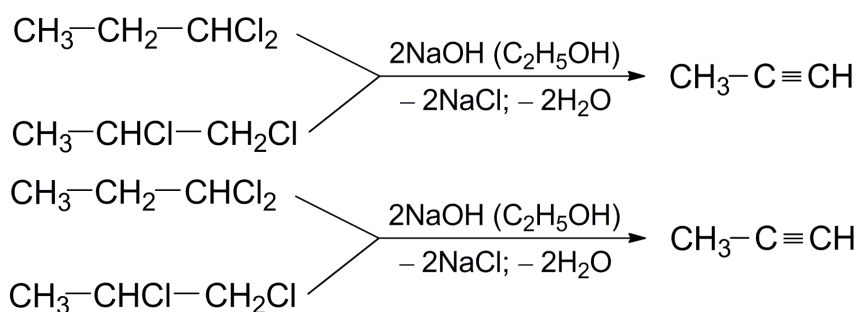
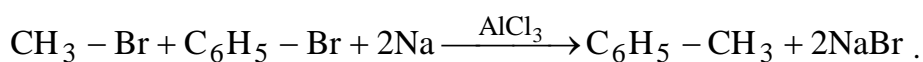


Рисунок 6.6 – Реакції відновлення галогеналканів

Моногалогенопохідні вступають у реакцію Вюрца–Фіттіга, утворюючи алкани або арили:



6.2. Властивості ненасичених вуглеводнів

Алкени хімічно активні, їх властивості багато в чому визначаються наявністю подвійного зв'язку. Для алкенів найбільш характерні реакції електрофільного і радикального приєднання: гідрування, галогенування, гідрогалогенування, гідратації (рис. 6.7), алкілування. Остання реакція приєднання алканів до алкенів за присутності кислотного каталізатора (HF або H₂SO₄) за низьких температур приводить до утворення вуглеводню з більшою молекулярною масою і часто використовується у промисловості для одержання моторного палива

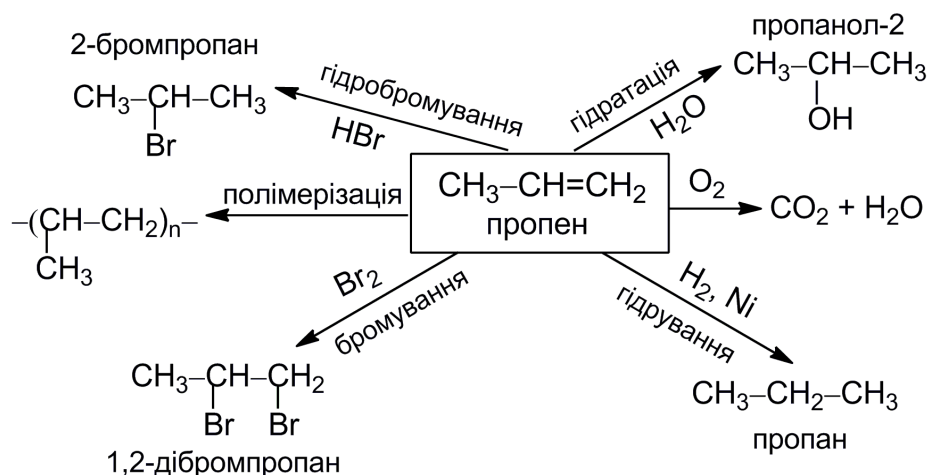
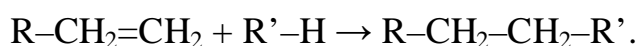


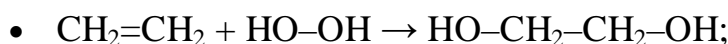
Рисунок 6.7 – Схема реакцій за участю алкенів

Окиснення алкенів може відбуватися залежно від умов і типів окиснювальних реагентів, як з розривом подвійного зв'язку, так і зі збереженням вуглецевого скелета:

- калію перманганатом KMnO₄ (реакція Є. Вагнера) у слаболужному середовищі з утворенням гліколей

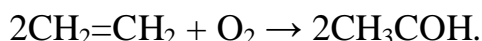


- гідрогену пероксидом у присутності осмію (VIII) оксиду



- під час окиснення алкенів у присутності солей паладію Pd (II) і води утворюються карбонільні сполуки (альдегіди або кетони). Наприклад, реакція

окиснення етену до етаналью перебігає у кислому середовищі і є промисловим способом виробництва ацетальдегіду



Полімеризація алкенів може протікати як за вільнорадикальним, так і за катіонно-аніонним механізмом. Як ініціатори полімеризації застосовують кислоти, пероксиди, метали тощо. Реакцію полімеризації здійснюють також під дією температури, опромінення, тиску. Хімічні властивості алкенів узагальнені на прикладі етену (рис. 6.8).

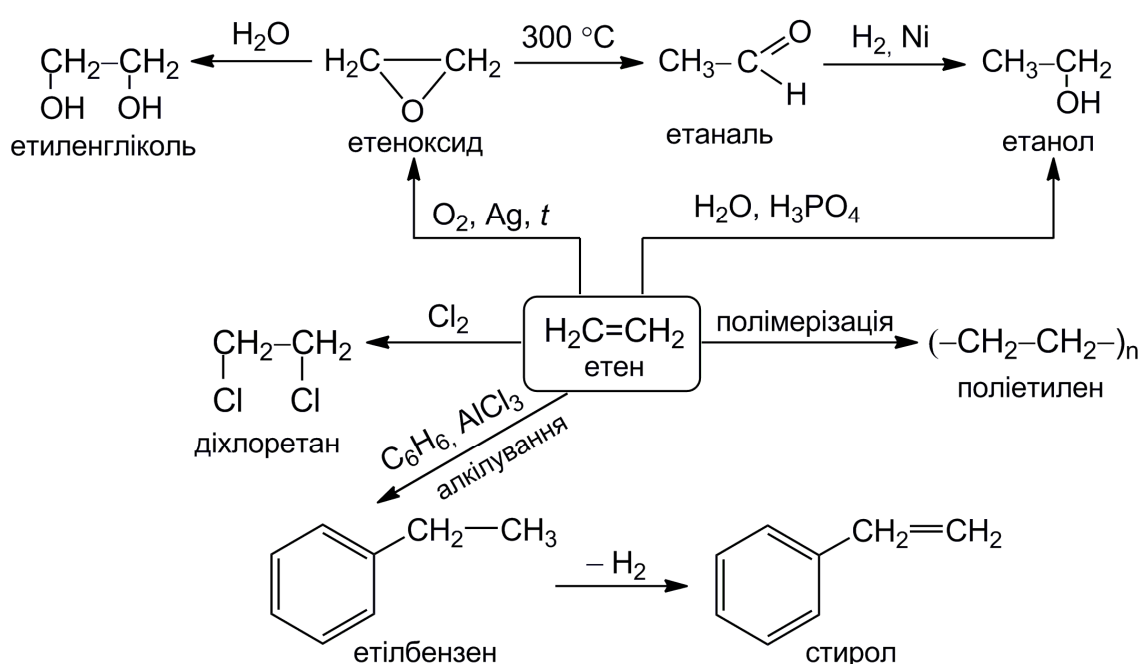


Рисунок 6.8 – Характерні реакції етену

Реакції несиметричних алкенів або алкінів з полярними молекулами підкоряються *правилу Марковнікова*: при взаємодії з гідрогенгалогенами або водою атом гідрогену приєднується до більш гідрогенізованого атому карбону. Відносно механізму реакцій електрофільного приєднання виникла сучасна трактовка: *приєднання електрофіла до подвійного зв'язку відбувається з утворенням більш стійкого карбокатиона*. Згідно з наведеними правилами, продуктом гідрогенбромовування пропену буде саме 2-бромпропан, а продуктом гідратації – пропанол-2 (див. рис. 6.7).

Алкіни за хімічними властивостями схожі з алкенами, що обумовлено їхньою ненасиченістю. Однак, внаслідок особливостей будови потрійного зв'язку алкіни виявляють меншу здатність до реакцій *електрофільного приєднання* A_E порівняно з алкенами і вступають у реакції *нуклеофільного приєднання* A_N , в які алкени не вступають. Для алкінів характерні реакції приєднання (гідратування, галогенування, гідрогенгалогенування, гідратація тощо), окиснення, полімеризації, ізомеризації та заміщення (рис. 6.9).

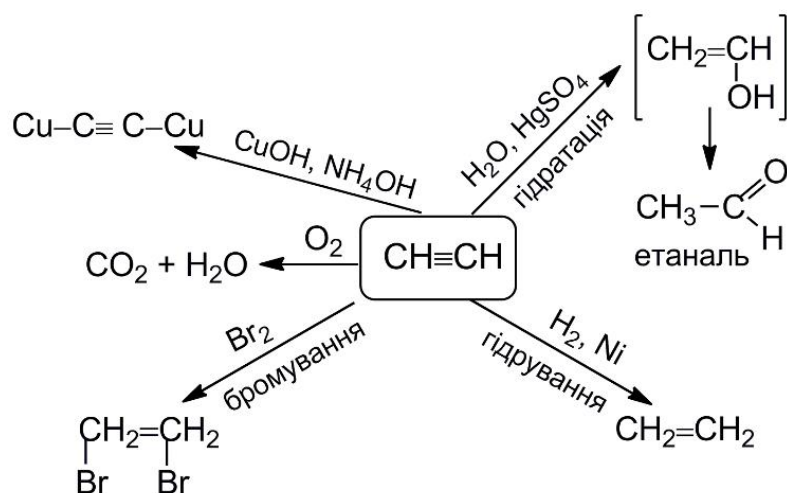
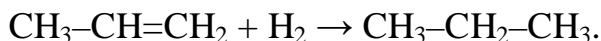
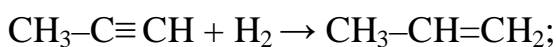


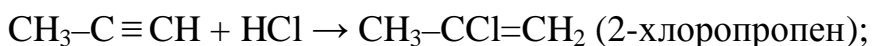
Рисунок 6.9 – Характерні реакції алкінів

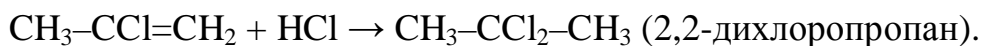
Гідратування алкінів здійснюється при нагріванні з тими ж металічними каталізаторами (Ni , Pd або Pt), що й у випадку алкенів, але з меншою швидкістю. На першій стадії алкін гідрується до алкену, а на другій – швидко перетворюється на алкан:



Реакцію можна зупинити на першій стадії, використовуючи менш активний каталізатор $[\text{Pd}/\text{CaCO}_3/\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2]$.

Гідрогалогенування проходить за електрофільним механізмом у дві стадії: спершу утворюється галогеналкен, який далі переходить у дігалогеналкан. Взаємодія галогеноводнів з несиметричними алкінами здійснюється за *правилом Марковнікова*:





Реакції за участю етіну широко використовують у промисловості для одержання полівінілхлориду, полівінілацетату, ацетальдегіду, етанової кислоти, акрилонітрилу, етанолу тощо (рис. 6.10).

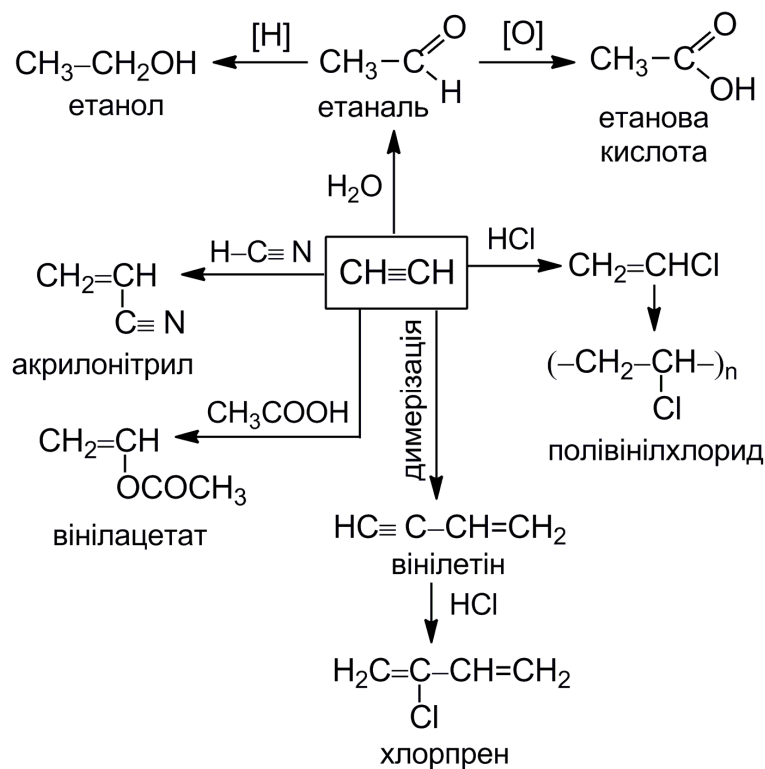


Рисунок 6.10 – Реакції синтезу з використанням етіну

Гідратація алкінів (реакція М. Кучерова) відбувається у присутності 10 %-ї сульфатної кислоти H_2SO_4 та 3 %-го меркурію (II) сульфату HgSO_4 . Реакція проходить через утворення нестійкого ненасиченого спирту (енолу), який внаслідок кето-енольної таутомерії переходить у етаналь або в кетон (рис. 6.11).

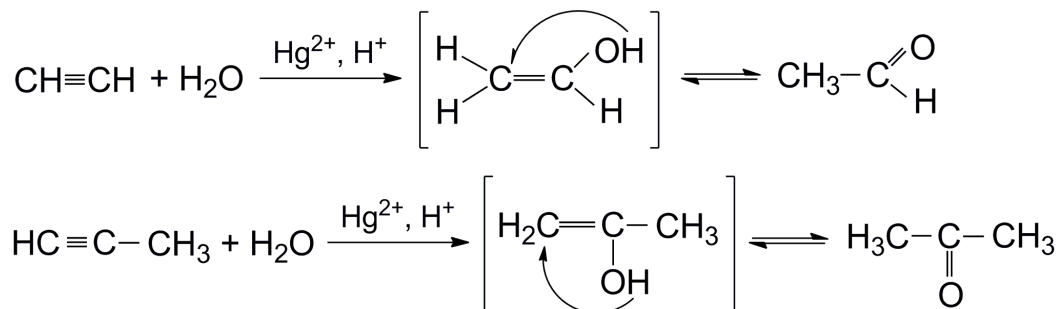
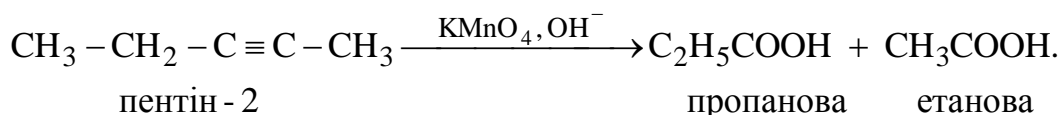
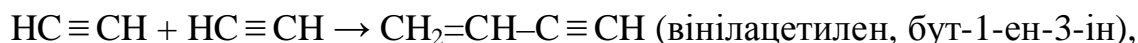


Рисунок 6.11 – Схема реакцій гідратації алкінів

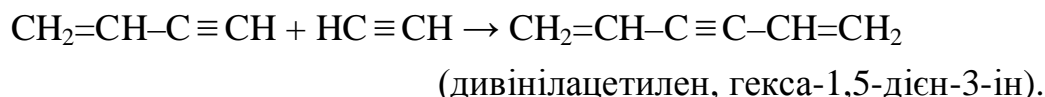
Реакції окиснення. Етін і його гомологи легко окиснюються різними окисниками (калію перманганатом у кислому і лужному середовищі, калію дихроматом у кислому середовищі, озоном та ін.), але важче, ніж алкени. Склад продуктів окиснення залежить від природи окисників і умов проведення реакцій. Алкіни згоряють у кисні з утворенням карбону (IV) оксиду і води. В жорстких умовах (нагрівання, концентрований розчин, $\text{pH} < 7$) відбувається розщеплення алкіну за потрійним зв'язком з утворенням карбонових кислот:



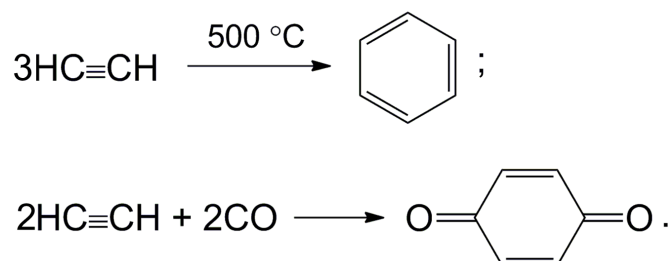
Димеризація етіну у присутності солей купруму (I) і амонію хлориду у водному середовищі відбувається з утворенням вінілацетилену:



але реакція може йти далі з утворенням дівінілацетилену:



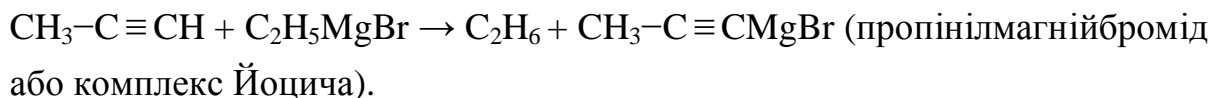
Реакція тримерізації етіну при температурі 500°C над активованим вугіллям (реакція Бертло) приводить до утворення бензену, а циклізація у присутності карбону (II) оксиду – до утворення бензохінону



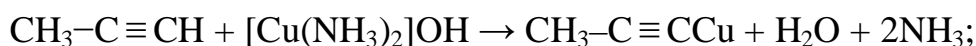
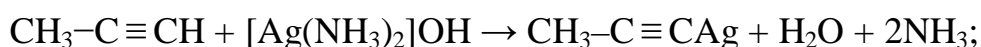
Алкіни здатні вступати в реакції заміщення завдяки "кислому" характеру атома гідрогену при потрійному зв'язку. За кислотними властивостями

алкіни поступаються спиртам, але переважають амоніак і алкени, що проявляється у реакціях, які наведені нижче.

Утворення алкінідів

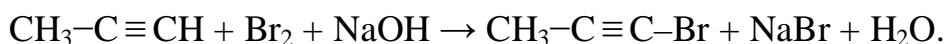


Реакція алкінів з аміакатами аргентуму або купруму (I) є якісною на наявність кінцевого потрійного зв'язку:



Аргентум пропінід – осад білого кольору, купрум (I) пропінід – жовтого кольору, купрум (I) діацетиленід – червоного кольору. Ацетиленіди d-металів нестійкі і вибухають від удару.

Утворення алкінгалогенідів відбувається у лужному середовищі під дією гіпогалогенідів:



6.3. Ароматичні вуглеводні

Арени. Ароматичні вуглеводні одержують шляхом дегідрування циклоалканів або алканів з довгими гідрогенкарбоновими ланцюгами (> 6 атомів С), тримерізацією етіну (рис. 6.12). Похідні бензену синтезують також шляхом алкілування або дієновим синтезом.

Утворення ароматичного зв'язку (делокалізованої резонансної структури трьох подвійних зв'язків у шестичленному циклі) є надзвичайно енергетично вигідним, тому для аренів більш характерні реакції заміщення, попри те, що вони є ненасиченими сполуками. Втім, ароматичні вуглеводні можуть вступати у реакції приєднання, однак, оскільки вони приводять до порушен-

ня ароматичної системи, то вимагають більших витрат енергії і протікають тільки в жорстких умовах.

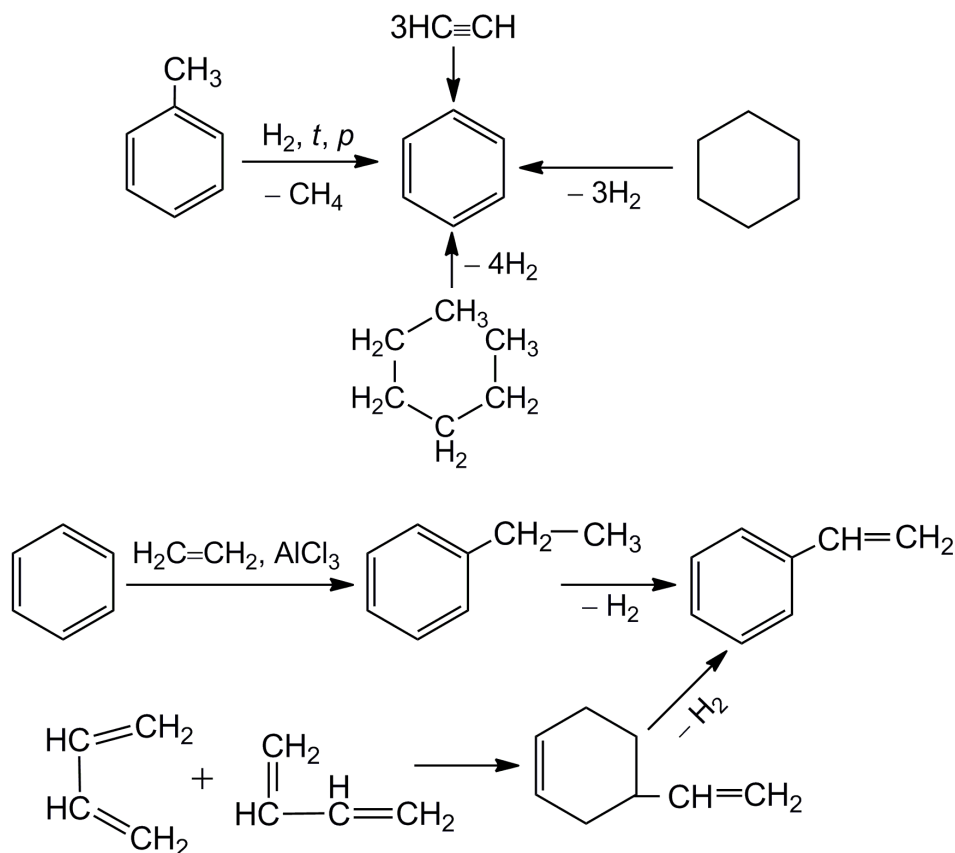


Рисунок 6.12 – Схеми реакцій одержання аренів

Аренам притаманні реакції (рис. 6.13):

- галогенування; бензен та його гомологи взаємодіють із хлором або бромом у присутності каталізаторів – безводних AlCl_3 , FeBr_3 або AlBr_3 ; із толуену за цією реакцією виходить суміш орто- і пара-ізомерів;
- нітрування при дії нітрувальної суміші (суміш концентрованих нітратної та сульфатної кислот);
- сульфування під дією "димної" сульфатної кислоти (олеуму);
- алкілювання за Фріделем–Крафтсом і алкенами у присутності каталізатора AlCl_3 . Ці реакції широко використовують у промисловості для добування етилбензену та ізопропілбензену (кумолу);
- гідрування бензену, що перебігає при нагріванні й високому тиску у присутності металічних каталізаторів (Ni , Pt , Pd) з утворенням циклогексану.

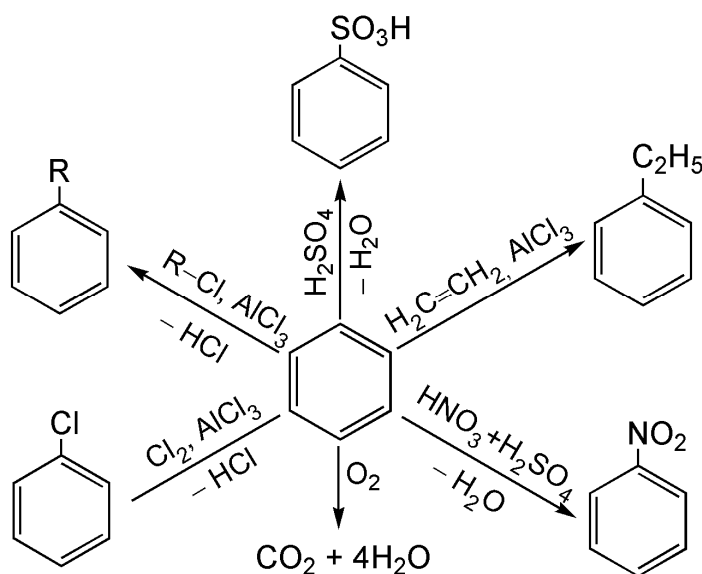
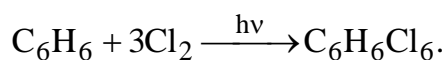
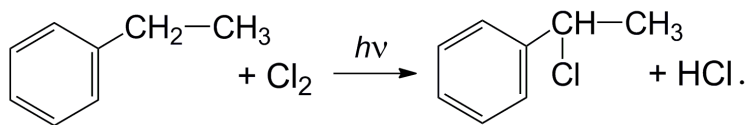


Рисунок 6.13 – Характерні реакції аренів на прикладі бензену

Радикальне галогенування бензену відбувається при взаємодії його парів із хлором тільки під впливом жорсткого ультрафіолетового випромінювання з утворенням твердого продукту – гексахлорциклогексану (гексахлоран):



Реакції у бічному ланцюзі. За хімічними властивостями алкільні радикали в ароматичних сполуках подібні до алканів, тобто атоми гідрогену в них можуть замінюватися на галоген, тому за відсутності каталізатора при нагріванні або ультрафіолетовому опроміненні йде радикальна реакція заміщення у бічному ланцюзі. Вплив бензенового кільця на алкільні замісники призводить до того, що замінюється завжди атом гідрогену при атомі карбону, який безпосередньо пов'язаний з бензеновим кільцем (α -атома карбону):



Окиснення. При дії на гомологи бензену калію перманганату та інших сильних окисників бічні ланцюги окиснюються. Яким би складним і розгалуженим не був ланцюг замісника, він руйнується, за винятком α -атома карбону, який окиснюється до карбоксильної групи. Гомологи бензену з одним

бічним ланцюгом дають бензойну кислоту, а з двома бічними ланцюгами – двохосновні кислоти (рис. 6.14).

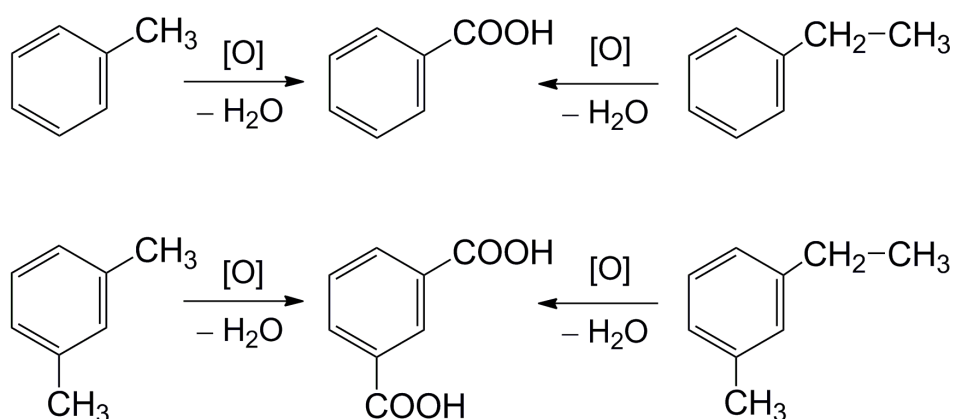


Рисунок 6.14 – Окиснення похідних бензену

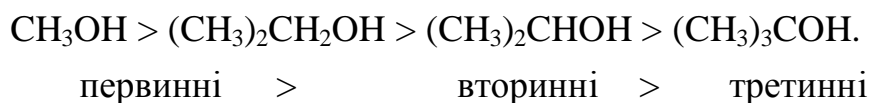
6.4. Оксигенвмісні вуглеводні

Оксигенвмісні вуглеводні містять у молекулі зв'язки карбон–гідроген і карбон–оксиген (табл. 6.4).

Спирти – це органічні сполуки, до складу яких входить одна або декілька гідроксогруп ($-\text{OH}$), що приєднані до вуглеводневого радикала. Ці групи і обумовлюють хімічні властивості спиртів. У насичених одноатомних спиртах усі карбонові зв'язки одинарні і лише один атом гідрогену заміщений гідроксогрупою. Залежно від типу атома, до якого приєднана гідроксогрупа, спирти поділяють на первинні, вторинні та третинні. Сполуки з двома гідроксогрупами називають діолами, з трьома – тріолами або багатоатомними спиртами. Назви спиртів утворюють з назв відповідних алканів, додаючи суфікс **-ол**.

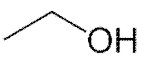
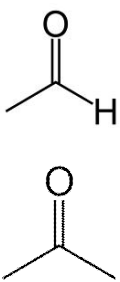
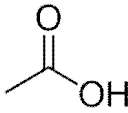
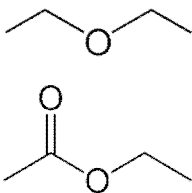
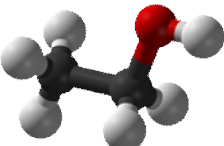
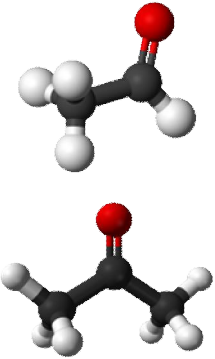
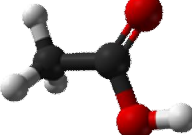
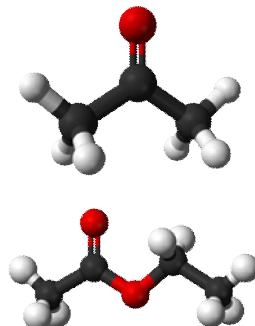
За своїми кислотними властивостями спирти є більш слабкими кислотами порівняно з водою, фенолами та карбоновими кислотами, але більш сильними – порівняно з етіном і амоніаком (табл. 6.5).

Кислотність спиртів залежить від будови і зменшується у ряду:



Це пояснюється впливом алкільних груп R, внаслідок якого полярність зв'язку C–O зростає, а полярність зв'язку O–H навпаки – зменшується, що і обумовлює зменшення кислотних властивостей.

Таблиця 6.4 – Будова молекул оксигенвмісних вуглеводнів

Сполука	Спирти	Альдегіди і кетони	Карбонові кислоти	Етери, естери
Загальна формула	ROH $\text{R, R}' - \text{C}_n\text{H}_{2n+1}$	$\text{R}(\text{C}=\text{O})\text{H}$ $\text{R}(\text{C}=\text{O})\text{R}'$	$\text{R}(\text{C}=\text{O})\text{OH}$	$\text{R}-\text{O}-\text{R}'$ $\text{R}(\text{C}=\text{O})\text{O}-\text{R}'$
Будова				
				

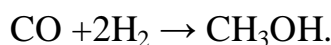
Таблиця 6.5 – Константи дисоціації деяких сполук

Сполука	CH_3COOH	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$	H_2O	ROH	$\text{HC}\equiv\text{CH}$	NH_3
K_d	$2 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-10}$	$2 \cdot 10^{-16}$	$10^{-16}-10^{-16}$	$1 \cdot 10^{-22}$	$1 \cdot 10^{-35}$

Спирти одержують такими способами:

- гідратація алкенів;
- лужний гідроліз галогенпохідних;

- каталітичний синтез метанолу з карбон(II) оксиду і гідрогену за температури близько 250 °С, тиску 7 МПа, каталізатор – суміш цинку оксиду і купруму(II) оксиду

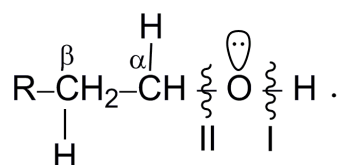


- Етанол утворюється в результаті бродіння глюкози



Реакції, характерні для аліфатичних спиртів, можна умовно поділити на три групи:

- за участю лише атома гідрогену гідроксогрупи (розрив зв'язку O–H за типом I);
- із заміщенням або відщепленням усієї гідроксогрупи (розрив зв'язку C–O за типом II);
- реакції окиснення, в яких беруть участь одночасно гідроксогрупа та атоми гідрогену, що знаходяться у α- і β-положенні відносно гідроксогрупи



Хімічні властивості одноатомних спиртів, надані на прикладі етанолу (рис. 6.15), включають реакції:

- горіння з виділенням значної кількості теплоти;
- взаємодію з активними металами;
- взаємодію з гідрогенгалогенами;
- внутрішньомолекулярну дегідратацію (за температури, що перевищує 160 °С у присутності концентрованої сульфатної кислоти) з утворенням алкенів;
- міжмолекулярну дегідратацію (при надлишку спирту і $T < 160$ °С) з утворенням етерів;
- взаємодію з кислотами з утворенням естерів;
- окиснення під дією окисників KMnO_4 , $(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{SO}_4)$, $(\text{O}_2 + \text{каталізатор})$, причому легкість окиснення спиртів зменшується в ряду:

первинні > вторинні >> третинні.

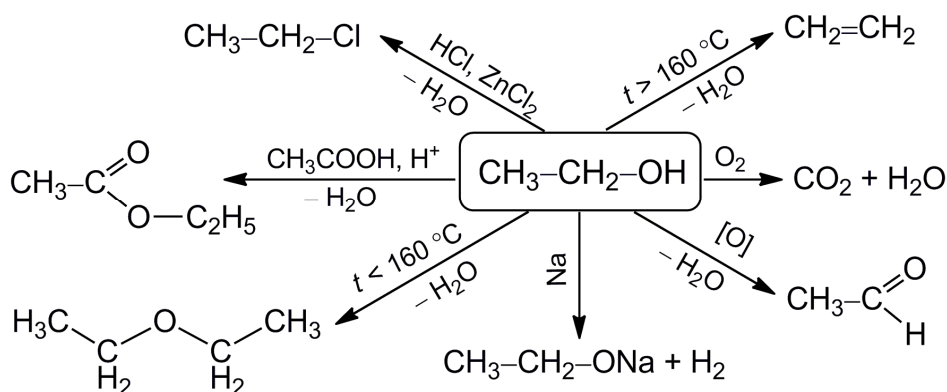
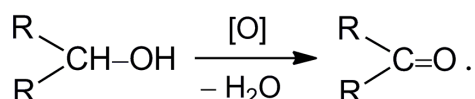
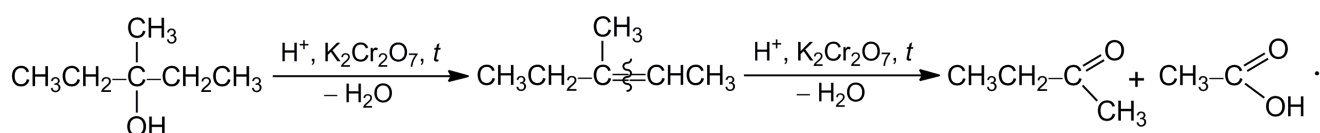


Рисунок 6.15 – Характерні реакції одноатомних спиртів

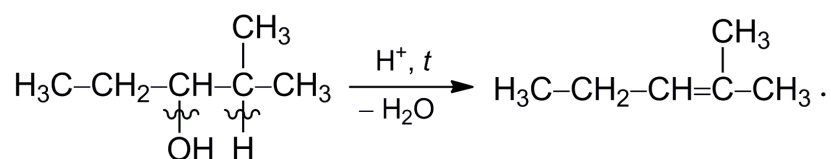
Первинні спирти внаслідок окиснення утворюють альдегіди, які потім легко окиснюються до карбонових кислот, а в результаті окиснення вторинних спиртів утворюються кетони



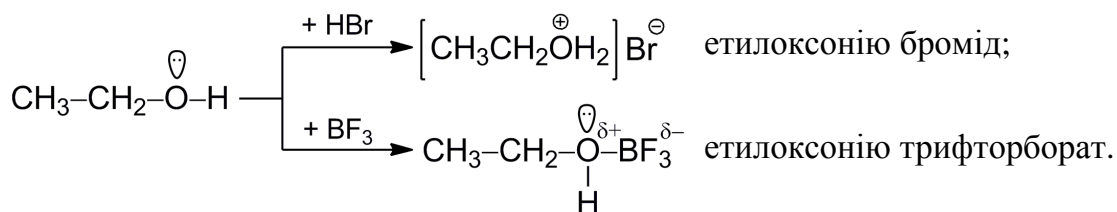
Третинні спирти більш стійкі до дії окисників і окиснюються лише за жорстких умов (кисле середовище, підвищена температура), що приводить до руйнування карбонового скелета молекули й утворення суміші продуктів (карбонових кислот і кетонів з меншою молекулярною масою)



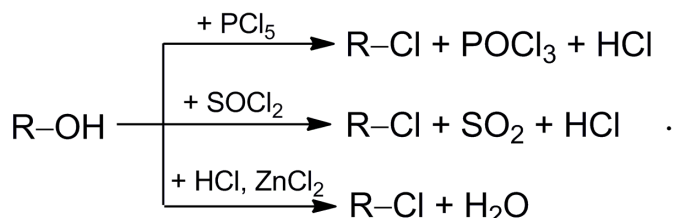
Відщеплення гідрогену в реакціях внутрішньомолекулярної дегідратації спиртів розгалуженої структури відбувається за *правилом Зайцева*: при дегідратації вторинних і третинних спиртів і при дегідрогалогенуванні вторинних і третинних галогенідів гідроген відщеплюється переважно від найменш гідрогенізованого атома карбону



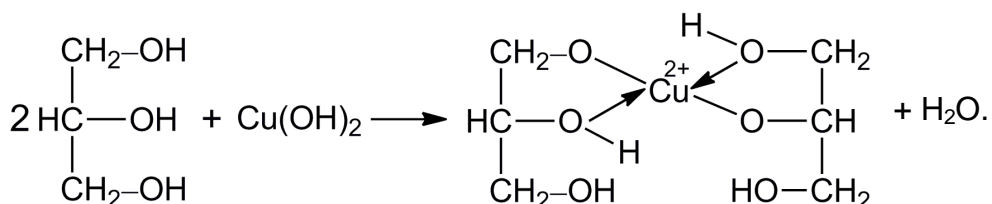
Спирти належать до амфотерних сполук: кислотні властивості характеризуються їх взаємодією з активними металами (Na, K, Mg, Al), а основні – реакціями з сильними мінеральними кислотами (HCl, HBr, H₂SO₄), або кислотами Льюїса (BF₃, AlCl₃)



Нуклеофільне заміщення гідроксигрупи на галоген відбувається при дії галогенідів фосфору та сульфуру, а також галогеноводнів H–Hal (HI > HBr > HCl) за схемою



Багатоатомні спирти, у молекулах яких два або більше атомів гідрогену заміщені на гідроксигрупи, називають, виходячи з назви відповідного алкану: CH₂OH–CH₂OH – етандіол-1,2 (етиленгліколь), CH₂OH–CH(OH)–CH₂OH – пропантріол-1,2,3 (гліцерин). Їх хімічні властивості подібні до моноатомних спиртів, але всі реакції за участю гідроксигруп відбуваються ступінчасто, відповідно до їх кількості. При взаємодії з купрум(II) гідроксидом утворюється купрум(II) гліцерат – розчин синього кольору, тому ця реакція є якісною на багатоатомні спирти



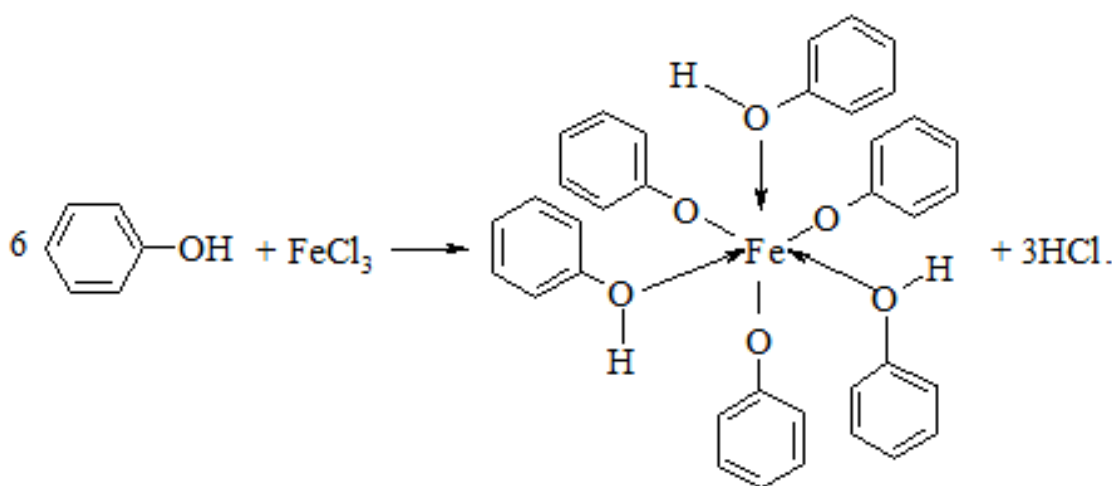
Феноли – це органічні сполуки, у молекулах яких гідроксигрупи зв’язані з бензеновим ядром. Найпростіший фенол має загальну формулу

$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$, а радикал $-\text{C}_6\text{H}_5$ називають *феніл*. У молекулі фенолу відбувається взаємний вплив гідроксогрупи і бензенового ядра, в результаті якого атом гідрогену групи $-\text{OH}$ стає більш реакційноздатним, а фенол виявляє властивості слабкої кислоти (слабкішої за карбонатну, але сильнішої за аліфатичні спирти). Максимуми електронної густини в бензеновому кільці знаходяться в положеннях карбону 2, 4, 6 відносно групи $-\text{OH}$, тому атоми гідрогену в цих положеннях легше вступають у реакції заміщення.

Розчин фенолу у воді називають ще карболовою кислотою. Біологічна дія фенолу: отруйний, має сильні антисептичні властивості, при попаданні на шкіру викликає хімічні опіки.

Хімічні реакції фенолу можна поділити на дві групи (рис. 6.16):

- за участю гідроксогрупи – взаємодія з активними металами і лугами з утворенням фенолятів;
- за участю ароматичного ядра – взаємодія з бромною водою без нагрівання і каталізаторів з утворенням 2,4,6-трибромфенолу (осад білого кольору, якісна реакція на фенол); взаємодія з розведеною нітратною кислотою при охолодженні з утворенням 2,4,6-тринітрофенолу (пiкринова кислота); сульфонування під дією концентрованої сульфатної кислоти; з карбону (IV) оксидом у лужному середовищі з утворенням саліцилової кислоти; якісною реакцією на фенол є взаємодія з розчином феруму(III), у результаті якої утворюється сполука фіолетового кольору



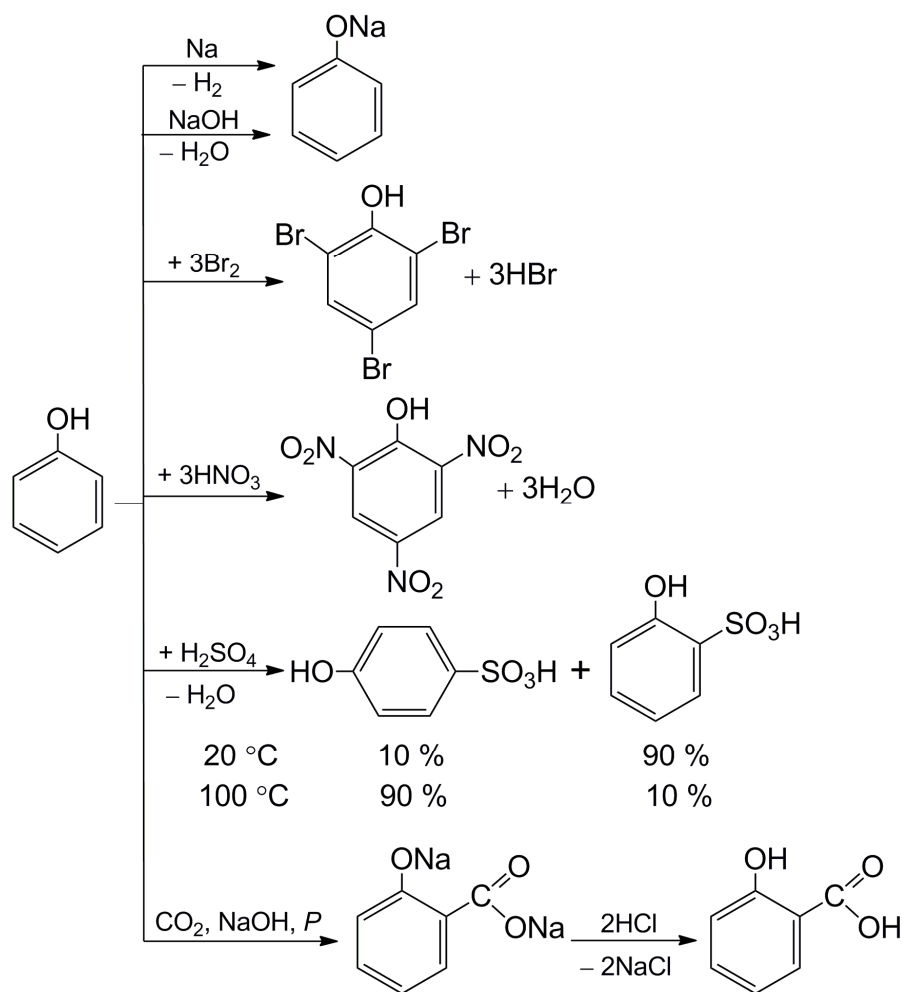
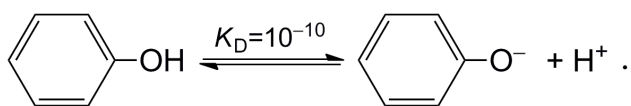
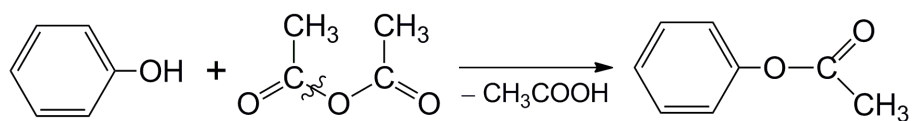


Рисунок 6.16 – Характерні реакції фенолу

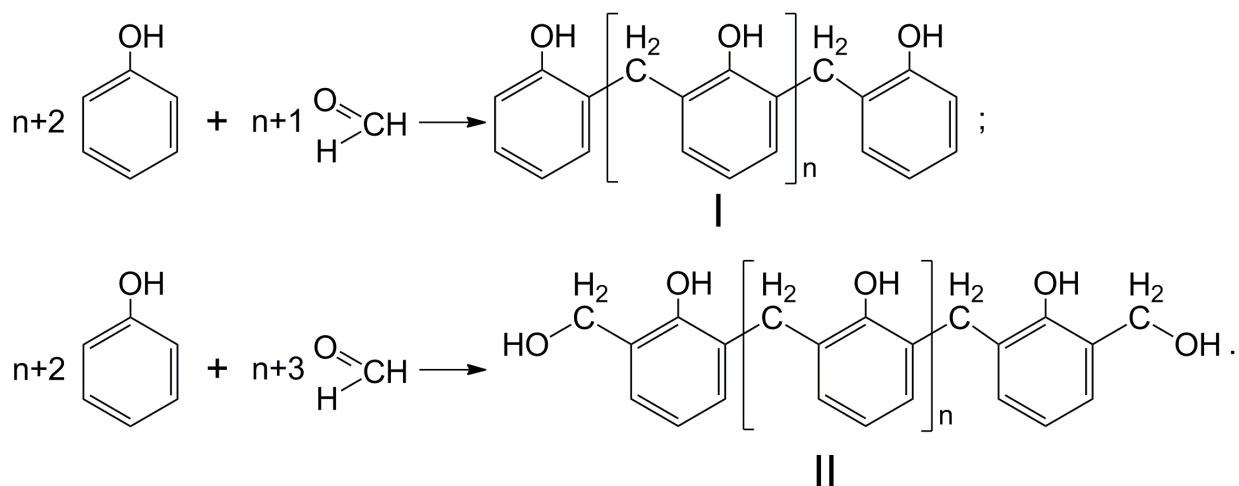
Фенол дисоціює за кислотним типом з утворенням досить стабільного фенолят-аніона



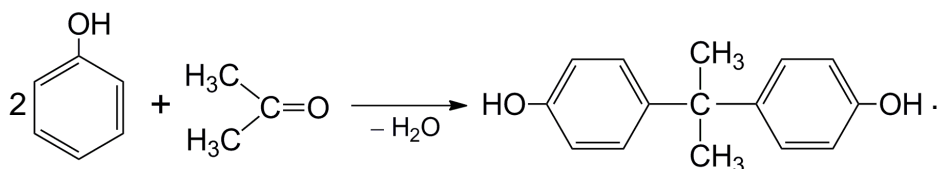
Нуклеофільне заміщення гідроксигрупи не характерне для фенолів, на відміну від аліфатичних спиртів, а утворення етерів та естерів фенолу відбувається значно важче порівняно з означеними сполуками. Безпосередньо із фенолу естери можна добути, застосовуючи сильні ацилюючі сполуки – ангідрид етанової кислоти



Конденсація фенолу з формальдегідом (метаналем) у кислому середовищі лежить в основі добування фенолформальдегідних смол. Причому, при надлишку фенолу утворюються новолачні смоли (I), а при надлишку формальдегіду – резольні (II):



При конденсації фенолу з ацетоном утворюється біс-фенол А, який широко використовується для синтезу поліконденсованих полімерів, наприклад, полікарбонату, епоксидних смол тощо



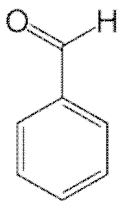
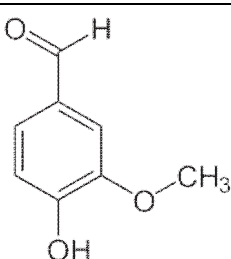
Альдегіди називають за міжнародною номенклатурою, додаючи до назв відповідних вуглеводнів суфікс *-аль*, але вони мають і тривіальні назви (табл. 6.6), які походять від тривіальних назв відповідних кислот. Альдегіди – отруйні речовини.

Добування альдегідів здійснюють різними способами:

- окиснення спиртів із гідроксогрупою при першому атомі карбону;
- окиснення алкенів;
- за реакцією Кучерова;
- метаналь утворюється каталітичним окисненням метану (каталізатори – нітроген оксиди)

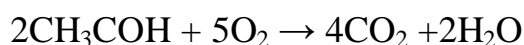


Таблиця 6.6 – Будова та номенклатура альдегідів

Формула альдегіда	Назва за міжнародною номенклатурою	Тривіальна назва
$\text{HC} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H} \end{smallmatrix}$	метаналь	формальдегід, мурашиний альдегід
$\text{H}_3\text{C}-\text{C} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H} \end{smallmatrix}$	етаналь	ацетальдегід, оцтовий альдегід
$\text{H}_3\text{C}-\text{H}_2\text{C}-\text{C} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H} \end{smallmatrix}$	пропаналь	пропіоновий альдегід
$\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_2-\text{C} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H} \end{smallmatrix}$	бутаналь	масляний альдегід
$\text{H}_3\text{C}-(\text{CH}_2)_3-\text{C} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H} \end{smallmatrix}$	пентаналь	валеріановий альдегід
	фенілметаналь $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$	бензальдегід, бензойний альдегід
	3-метокси-4-окси феніл-метаналь $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3$	ванілін

Хімічні властивості альдегідів обумовлені наявністю подвійного сильно полярного зв'язку $\text{C}=\text{O}$, густина негативного заряду якого зміщена у бік кисню. Тому найбільш характерними є реакції нуклеофільного приєднання A_N (рис.6.17).

Реакції окиснення альдегідів поділяють на повне (горіння)



і часткове – до кислоти – під дією купруму(II) гідроксиду (I) або амоніачного розчину аргентуму оксиду – реакція "срібного дзеркала" (II), яка є якісною реакцією на альдегіди

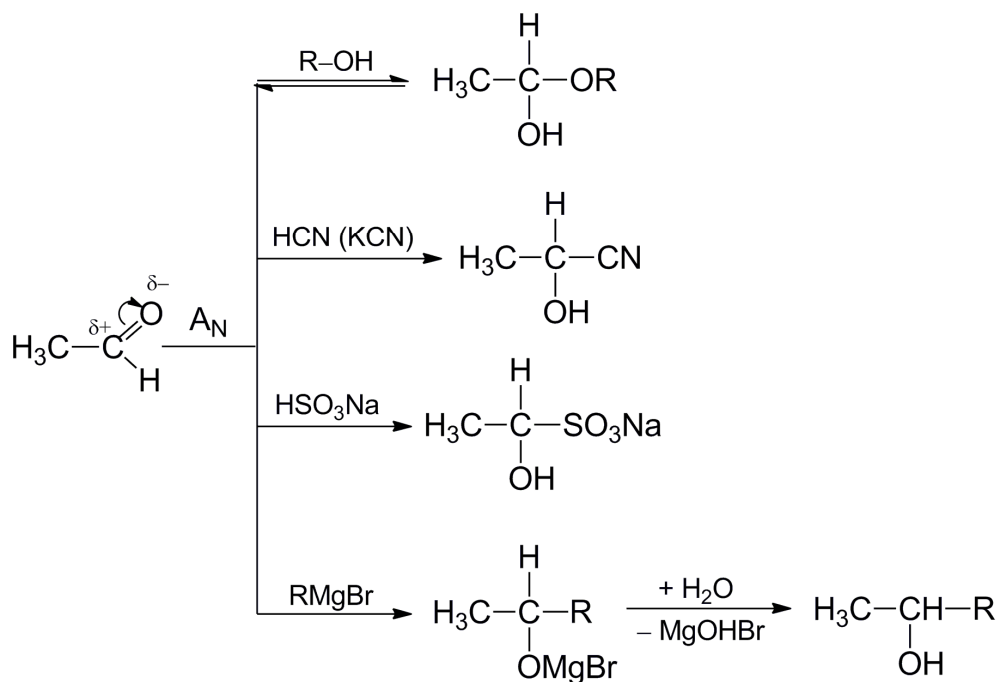
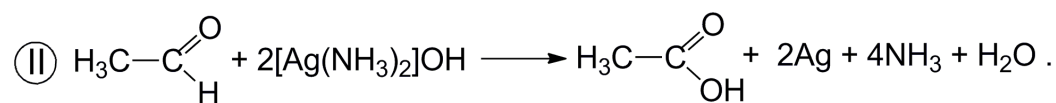
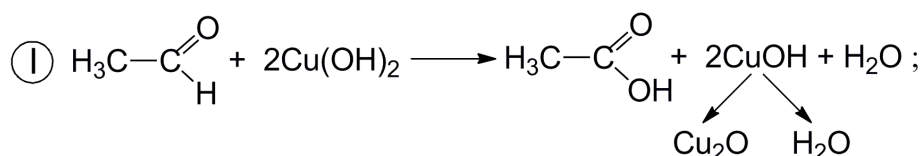
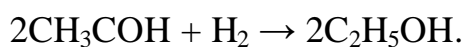
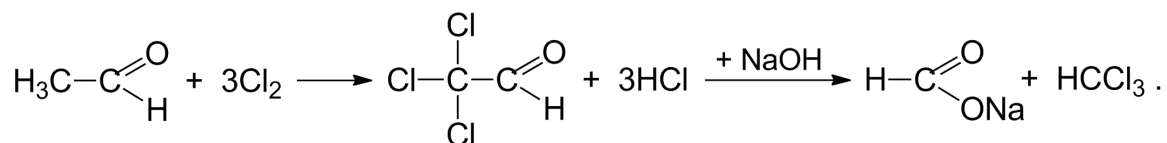
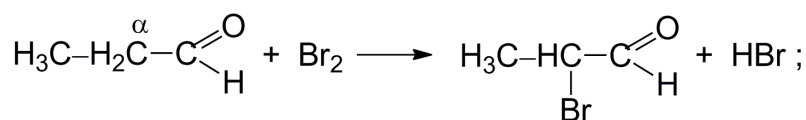


Рисунок 6.17 – Реакції нуклеофільного присєднання альдегідів

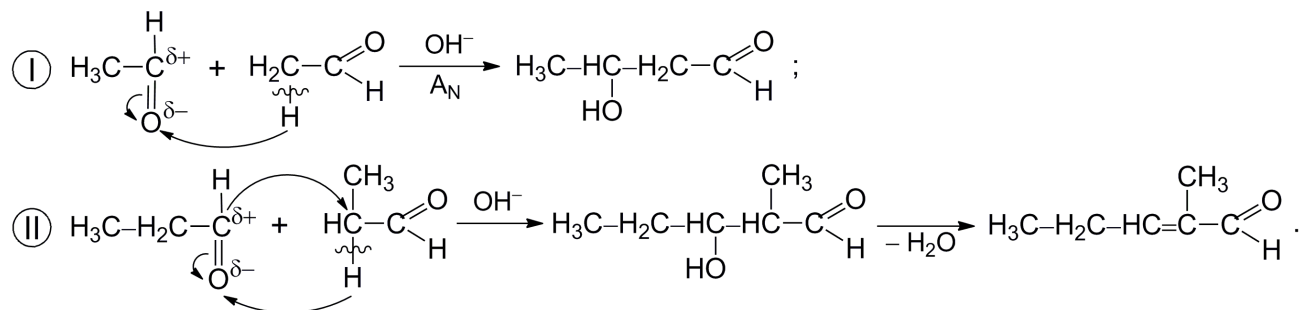
Реакція відновлення альдегідів відбувається за присутності водню (дигідрогену) і каталізатору (Ni) при високих температурах



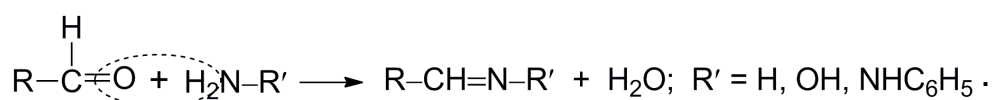
Карбонільні сполуки легко галогенуються (Cl_2 або Br_2) із заміщенням атома гідрогену, що знаходиться у α -положенні:



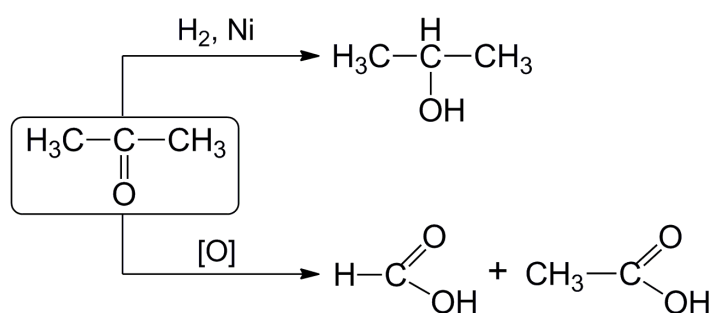
Реакція димерізації альдегідів перебігає на холоду при дії лужних або кислотних каталізаторів за механізмом нуклеофільного приєднання двома шляхами: альдольна (I) і кротонова (II) конденсація:



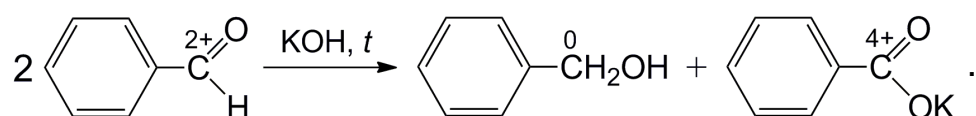
Реакції заміщення карбонільного кисню відбуваються під дією амоніаку, гідразінгідрату ($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$), гідроксіламіну (NH_2OH), фенілгідразину ($\text{NH}_2-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_5$) з утворенням амінопохідних $\text{R}=\text{NH}$



Кетони подібні за властивостями до альдегідів, але не дають реакції "срібного дзеркала", відновлюються до вторинних спиртів, а окиснення відбувається складніше і веде до руйнування зв'язку $\text{C}-\text{C}$ біля карбонільної групи



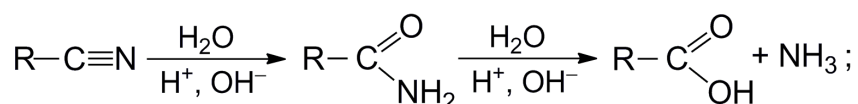
Ароматичні альдегіди, які не мають рухомого атома гідрогену в α -положенні відносно карбонільної групи, вступають у реакцію диспропорціонування (реакцію Каніцаро) у лужному середовищі за підвищених температур



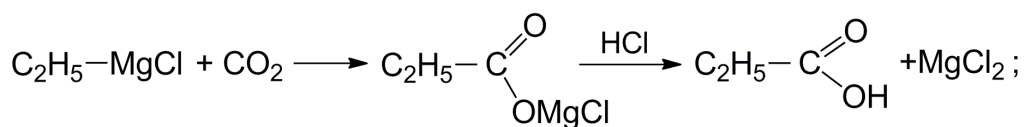
Карбонові кислоти містять функціональну групу $-\text{COOH}$, в якій за рахунок взаємного впливу атомів у карбоксильній групі зв'язок $\text{C}=\text{O}$ міцніший, ніж в альдегідній групі, а зв'язок $\text{O}-\text{H}$ менш міцний, ніж у спиртах, тому атом гідрогену більш рухливий і реакційноздатний. Міжнародні систематичні назви карбонових кислот утворюються від назв відповідних вуглеводнів із додаванням закінчення *-ова* і слова *кислота* (табл. 6.7).

Існує низка способів одержання карбонових кислот, серед яких найпоширенішими є такі:

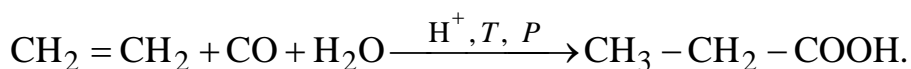
- окиснення первинних спиртів та альдегідів;
- гідроліз гемінальних тригалогенпохідних вуглеводнів (див. рис. 6.5);
- гідроліз нітрilів



- взаємодія манганорганічних сполук з карбону (IV) оксидом

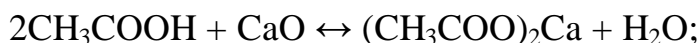


- гідрокарбоксилювання алкенів у присутності кислотного каталізатора при нагріванні та під тиском

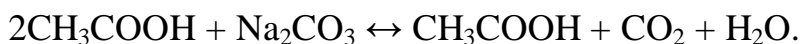


Хімічні властивості карбонових кислот подібні до властивостей неорганічних:

- дисоціація у водних розчинах $\text{CH}_3\text{COOH} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{H}^+$;
- взаємодія з металами $2\text{CH}_3\text{COOH} + \text{Zn} \leftrightarrow (\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn} + \text{H}_2$;
- взаємодія з основами $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{NaOH} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{COONa} + \text{H}_2\text{O}$;
- взаємодія з основними оксидами



- взаємодія з солями слабкіших кислот



Таблиця 6.7 – Представники гомологічного ряду насичених одноосновних карбонових кислот

Формула	Назва за систематичною номенклатурою	Тривіальна назва
Одноосновні насичені		
HCOOH	Метанова	Мурашина
CH_3COOH	Етанова	Оцтова
$\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$	Пропанова	Пропіонова
$\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$	Бутанова	Масляна
$\text{C}_4\text{H}_9\text{COOH}$	Пентанова	Валеріанова
$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{COOH}$	Гексанова	Капронова
$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{COOH}$	Гептанова	Енантова
$\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COOH}$	Октанова	Каприлова
$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{COOH}$	Нонанова	Пеларгонова
$\text{C}_9\text{H}_{19}\text{COOH}$	Деканова	Капрінова
$\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$	Гексадеканова	Пальмітинова
$\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{COOH}$	Гептадеканова	Маргарінова
$\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$	Октадеканова	Стеаринова
$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$	Бензоатна	Бензойна
Одноосновні ненасичені		
$\text{CH}_2=\text{CH}-\text{COOH}$	Проп-2-єнова	Акрилова
$\text{C}_{17}\text{H}_{33}-\text{COOH}$	Октадец-9-єнова	Олеїнова
Двоосновні		
$\text{HOOC}-\text{COOH}$	Етандіова	Щавлева
$\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{COOH}$	Пропандіова	Маленова
$\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_2-\text{COOH}$	Бутандіова	Бурштинова
$\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_3-\text{COOH}$	Пентандіова	Глутарова
$\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$	Гександіова	Адипінова
	Бензен-1,2-дикарбонова	Фталєва
	Бензен-1,3-дикарбонова	Ізофталєва
	Бензен-1,4-дикарбонова	Терєфталєва

Крім того, кислоти вступають у реакції естерифікації зі спиртами (див. властивості спиртів), заміщення гідроксигрупи на галоген або аміногрупу, а також заміщення гідрогену вуглеводневого радикала в α -положенні відносно карбоксильної групи; під дією зневоджувальних засобів відбувається утворення ангідридів кислот (рис. 6.18).

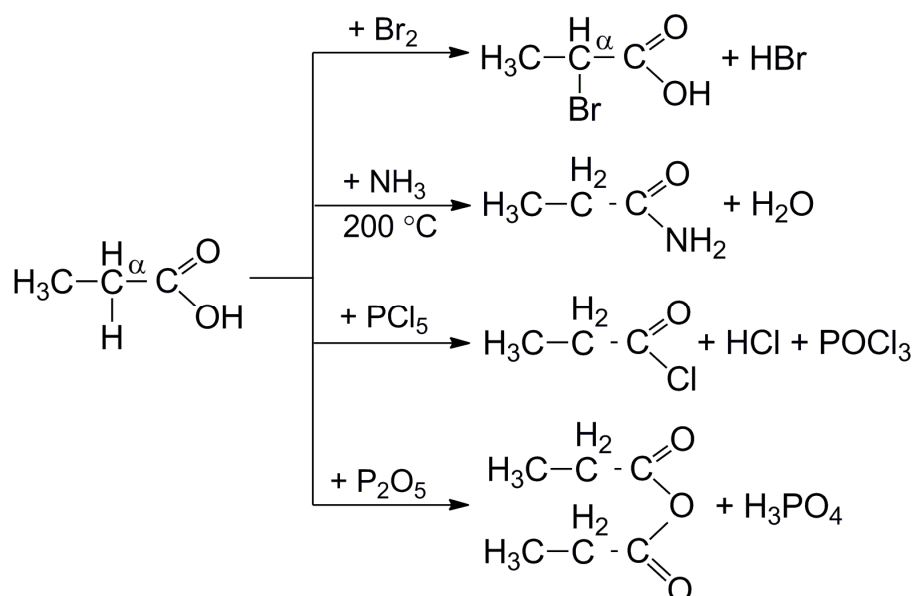
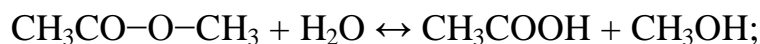


Рисунок 6.18 – Схема реакцій заміщення в молекулах карбонових кислот

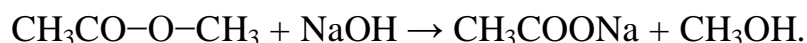
Естери можна розглядати як похідні кислот, у яких гідроген гідроксильної групи заміщений на вуглеводневий радикал спирту.

Взаємодія естеру з водою (гідроліз або омилення) приводить до утворення вихідних спирту і кислоти:

- кислотний гідроліз (каталізатор – іони гідрогену) оборотний



- лужний гідроліз (каталізатор – гідроксид-іони) необоротний, оскільки утворюється сіль карбонової кислоти

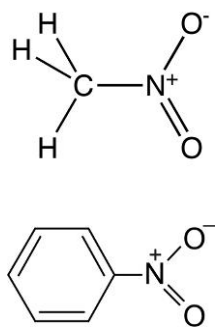
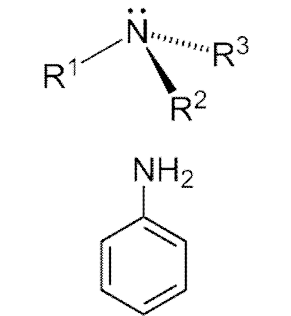
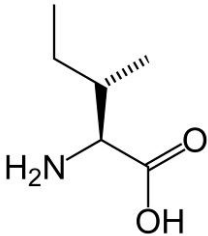
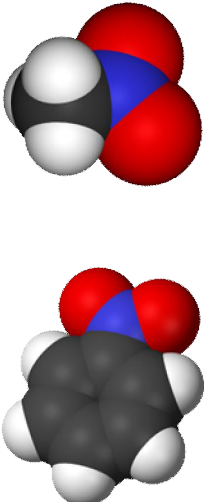
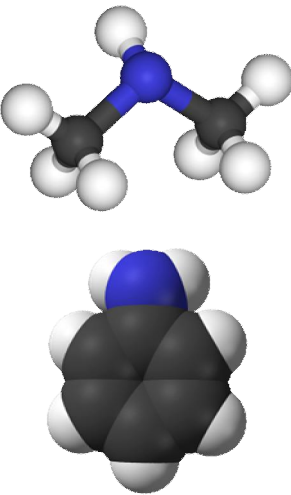
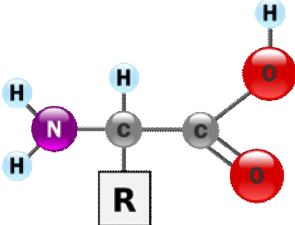


Жири – це естери, утворені вищими одноосновними карбоновими кислотами й триатомним спиртом гліцерином. Загальна назва таких сполук – тригліцериди.

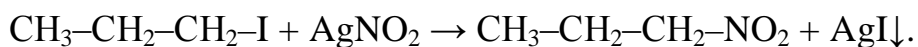
6.5. Нітрогенвмісні вуглеводні

Нітрогенвмісні органічні сполуки поділяють на нітрогенпохідні, аміни, амінокислоти (табл. 6.8).

Таблиця 6.8 – Будова нітрогенвмісних сполук

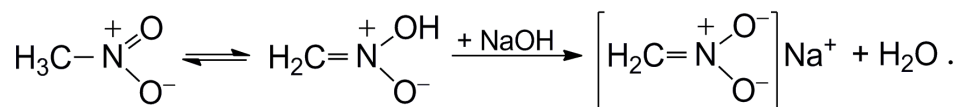
Сполука	Нітросполуки	Аміни	Амінокислоти
Загальна формула	$R-NO_2$	$R-NH_2$ (I), R_2NH (II), R_3N (III)	$R-CH(NH_2)(C=O)OH$
	$R - C_nH_{2n+1}, C_6H_5$		
Будова			
			

Нітросполуки – похідні вуглеводнів, у молекулі яких один або кілька атомів гідрогену заміщені на нітрогрупу $-NO_2$. Їх одержують безпосереднім нітруванням вуглеводнів (див. реакції нітрування) або в лабораторних умовах взаємодією галогеналканів із солями нітратної (III) кислоти

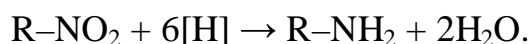


Для нітросполук характерні реакції за участю нітрогрупи або вуглеводневого радикалу. Найпоширеніші реакції за участю нітрогрупи:

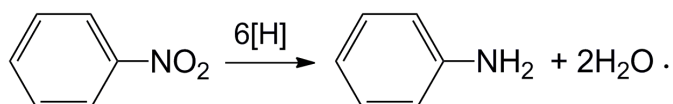
- Первинні і вторинні аліфатичні нітросполуки взаємодіють із лугами, тобто є псевдокислотами, при цьому відбувається ізомеризація нітроформи в аці-нітроформу, яка безпосередньо і реагує з лугом



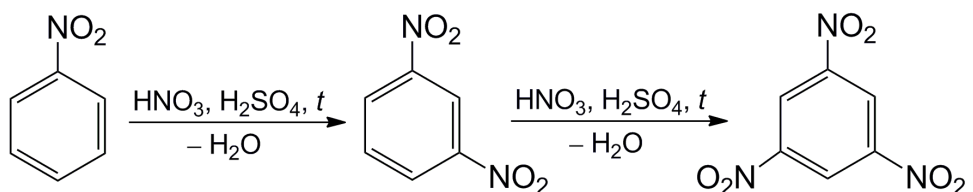
- Відновлення нітросполук, що притаманне усім нітропохідним аліфатичного та ароматичного рядів, забезпечує утворення первинних амінів



Важливе значення ця реакція має для синтезу ароматичних амінів, її називають реакцією Зініна



Реакції за участю ароматичного ядра характерні для нітроаренів (реакції заміщення). Нітробензен може вступати в реакцію нітрування з утворенням 1,3-динітробензену, подальше нітрування якого веде до 1,3,5-тринітробензену



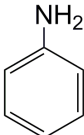
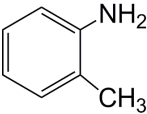
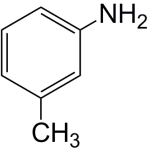
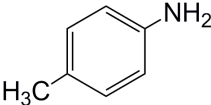
Нітрогрупа в молекулі нітробензену виявляє значні електроноакцепторні властивості, зміщуючи електронну густину з бензенового ядра на себе, дезактивуючи його тим самим у реакції нітрування. Тому для введення другої нітрогрупи необхідно тривале нагрівання, а для введення третьої – ще жорсткіші умови: використання димлячої нітратної та сульфатної кислот.

Аміни – похідні амоніаку, в молекулі якого один, два або три атоми гідрогену, заміщені вуглеводневими радикалами. Залежно від кількості атомів гідрогену біля атома нітрогену, заміщених радикалами, розрізняють *первинні* (I), *вторинні* (II) та *третинні* (III) аміни (табл. 6.9). Природа вуглеводневих радикалів, зв'язаних з атомом нітрогену, визначає аміни аліфатичні,

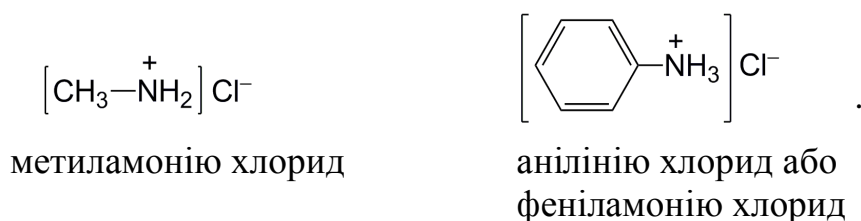
ароматичні та змішані, в молекулі останніх при атомі нітрогену знаходяться аліфатичні та ароматичні радикали.

Назви амінів аліфатичного ряду утворюють шляхом додавання до назви вуглеводню суфікса *-амін*, а вторинні та третинні аміни розглядають як похідні первинних амінів (див. табл. 6.9). Родоначальником ароматичних амінів є анілін, всі інші аміни ароматичного ряду розглядають як його похідні (див. табл. 6.9).

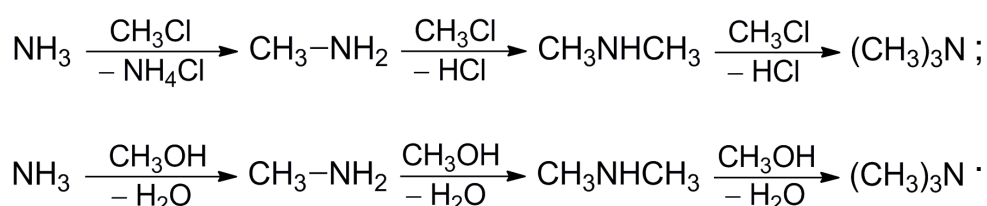
Таблиця 6.9 – Будова та номенклатура амінів

Формула	Назва за систематичною номенклатурою	Тривіальна назва
Аліфатичні		
$\text{CH}_3\text{--NH}_2$	Метанамін	Метиламін
$(\text{CH}_3)_2\text{NH}$	N-метилметанамін	Диметиламін
$(\text{CH}_3)_3\text{N}$	N,N-диметилметанамін	Триметиламін
$\text{C}_2\text{H}_5\text{--NH}_2$	Етанамін	Етиламін
$\text{C}_3\text{H}_7\text{--NH}_2$	Пропанамін	Пропіламін
$\text{CH}_3\text{--NH--C}_3\text{H}_7$	N-метилпропанамін	Метилпропіламін
Ароматичні		
	Бензенамін	Феніламін, анілін
	2-метилбензенамін	Метиланілін, <i>орто</i> -толуїдин
	3-метилбензенамін	<i>мета</i> -толуїдин
	4-метилбензенамін	<i>пара</i> -толуїдин

Назви солей амінів утворюють від назви аміну шляхом заміни суфікса -амін на суфікс -амоній або додаванням до назви аміну суфікса -ий і далі вказують назву аміну:

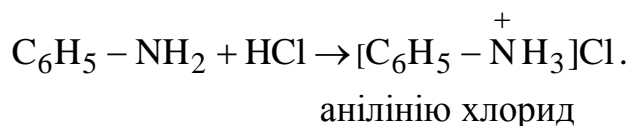
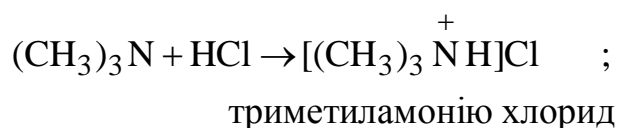
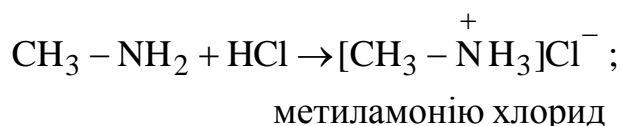


Аміни одержують відновленням нітросполук, а також шляхом алкілювання амоніаку галогенпохідними або спиртами

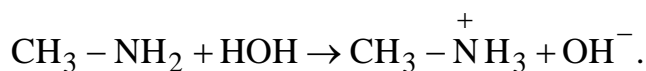


Хімічні перетворення амінів визначаються в основному наявністю пари неподілених електронів на атомі нітрогену, внаслідок чого вони подібні до амоніаку, та природою вуглеводневого радикала.

Основність амінів обумовлена здатністю утворювати донорно-акцепторний зв'язок з вільною парою електронів атома нітрогену, за рахунок чого вони взаємодіють з кислотами з утворенням солей:

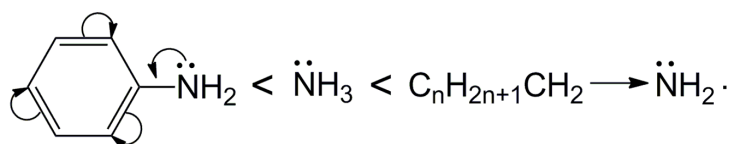


Основні властивості амінів залежать від природи вуглеводневого радикала: замісники, які обумовлюють зростання електронної густини в атомі нітрогену, підвищують основність. Алкіламіни – сильніші основи, навіть ніж амоніак, їх водні розчини створюють лужне середовище внаслідок перебігу реакції

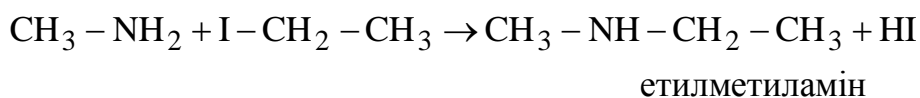


Алкільні радикали виявляють електродонорні властивості, відштовхуючи від себе електрони, тим самим збільшуючи електронну густину на атомі нітрогену (порівняно з амоніаком), що полегшує приєднання протона.

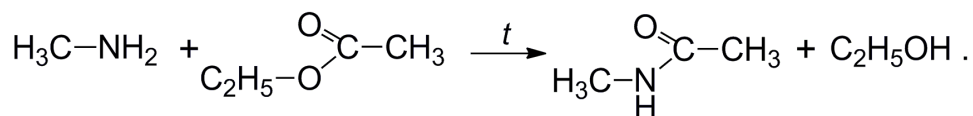
Основні властивості ариламінів нижчі, ніж у алкіламінів і амоніаку, що пов'язане зі зменшенням електронної густини на атомі нітрогену аміногрупи. Неподілена пара електронів атома нітрогену вступає у взаємодію з *p*-електронами бензенового ядра, внаслідок чого електронна густина з аміногрупи зміщується у бік фенільного радикала



Алкілювання амінів. Взаємодія аміну з алкілгалогенідами дозволяє одержувати вторинні та третинні аміни з різними замісниками у атома нітрогену

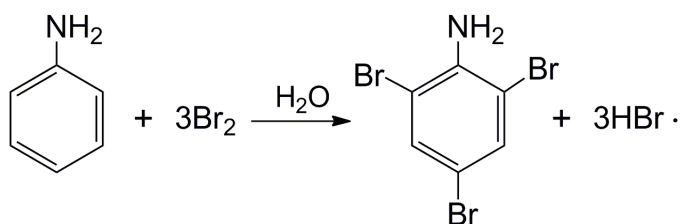


Ацилювання амінів (первинних і вторинних) відбувається при взаємодії з похідними карбонових кислот:



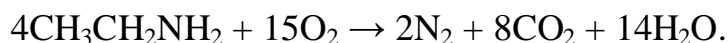
Третинні аміни не ацилюються через відсутність атома гідрогену біля атома нітрогену.

Реакції за участю ароматичного ядра ариламінів. Аміногрупа, зв'язана з бензеновим ядром, виявляє електродонорні властивості, внаслідок чого в бензеновому ядрі підвищується електронна густина, що полегшує реакції заміщення в *орто*- та *пара*-положеннях. При взаємодії аніліну з бромною водою заміщення відразу відбувається за трьома положеннями і практично з кількісним виходом утворюється 2,4,6-триброманілін – біло-жовтий осад



Реакцію бромовання застосовують для ідентифікації аніліну, причому вона настільки чутлива, що її довгий час використовували для визначення вмісту броду в морській воді.

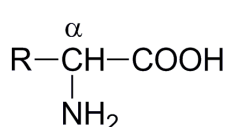
Горіння. На відміну від амоніаку, аміни згоряють в атмосфері кисню з утворенням азоту, карбону(IV) оксиду та води



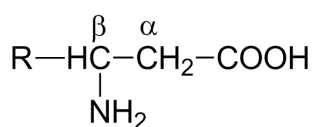
Амінокислоти – похідні карбонових кислот, у вуглеводневому радикалі яких один або кілька атомів гідрогену заміщені на аміногрупу.

Залежно від природи вуглеводневого радикала розрізняють аліфатичні та ароматичні амінокислоти. Найбільше значення мають амінокислоти аліфатичного ряду, які, зокрема, входять до складу білків.

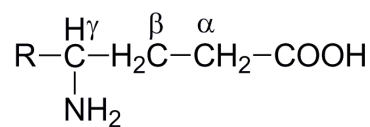
Аліфатичні амінокислоти за взаємним розташуванням аміногрупи та карбоксилу поділяють на α -, β -, γ - амінокислоти:



α -амінокислота

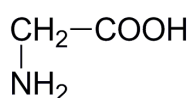


β -амінокислота

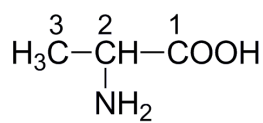


γ -амінокислота

Номенклатура. За правилами замісничової номенклатури ІЮПАК назви амінокислот утворюють із систематичної назви відповідної карбонової кислоти та префікса *аміно-*, положення аміногрупи вказують цифрами:

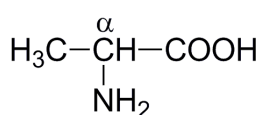


аміноетанова кислота

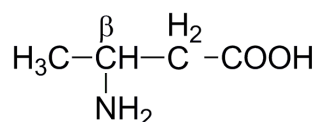


2-амінопропанова кислота

При використанні тривіальних назв кислот положення аміногрупи у вуглеводневому радикалі вказують літерами грецького алфавіту α -, β -, γ -:

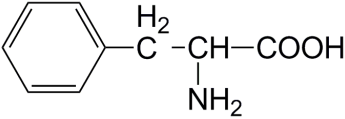
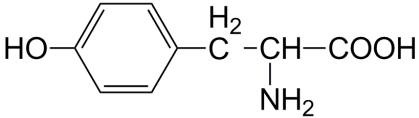


α -амінопропіонова кислота



β -аміномасляна кислота

Для амінокислот, які входять до складу білків, найчастіше використовують тривіальні (історичні) назви, дозволені правилами IUPAC. Нижче подані формули та назви деяких найважливіших амінокислот, виділених із білків:

$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ <p>гліцин</p>	$\begin{array}{c} \text{H}_2 \\ \\ \text{HS}-\text{C}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$ <p>цистеїн</p>
$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$ <p>α-аланін</p>	$\begin{array}{c} \text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$ <p>аспарагінова кислота</p>
$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \quad \\ \text{CH}_3 \quad \text{NH}_2 \end{array}$ <p>валін</p>	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-(\text{CH}_2)_3-\text{CH}-\text{COOH} \\ \quad \quad \\ \text{NH}_2 \quad \quad \text{NH}_2 \end{array}$ <p>лізин</p>
$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COOH} \\ \quad \quad \\ \text{CH}_3 \quad \quad \text{NH}_2 \end{array}$ <p>лейцин</p>	 <p>фенілаланін</p>
$\begin{array}{c} \text{H}_2 \\ \\ \text{HO}-\text{C}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$ <p>серин</p>	 <p>тирозин</p>

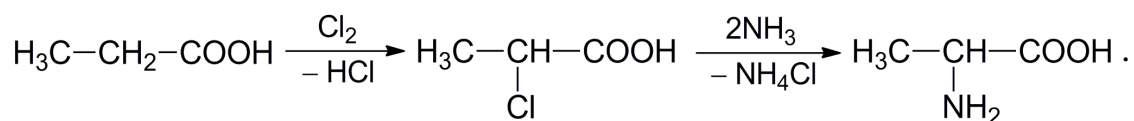
Як видно з наведених вище прикладів, амінокислоти можуть містити і деякі інші функціональні групи (–ОН, –SH).

Тривіальні назви амінокислот найчастіше вказують на їх особливі властивості або на джерело виділення. Так, перша амінокислота – *гліцин*, або як її іноді називають *глікокол* (гр. *glycys* – солодкий, *colla* – клей), дістала назву за свій солодкий смак і була виділена А. Браконно у 1820 р. з желатину, а будову її встановили лише у 1838 р. *Цистеїн* (гр. *kystis* – міхур) виділено із каменів сечового міхура у 1810 р., і лише у 1890 р. цистеїн визнано як амінокислоту, яка входить до складу білків. *Лейцин* (гр. *leukos* – білий) та *тирозин* (гр. *tyros* – сир) виділені із молочного білка казеїну.

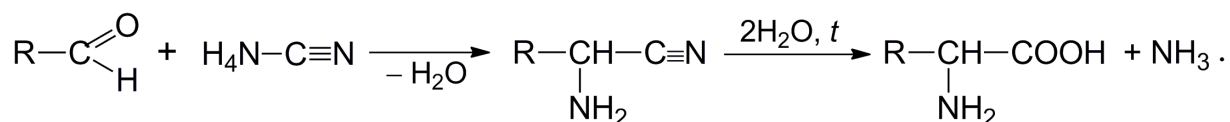
Способи добування амінокислот:

1. *Гідроліз білків.* У результаті, як правило, кислотного гідролізу білків утворюється суміш понад 20 α -амінокислот. Розроблені методи, які дозволяють розділити цю суміш і виділити окремі амінокислоти у чистому вигляді.

2. *Взаємодія галогенокарбонових кислот з амоніаком.* При нагріванні галогенокарбонових кислот з амоніаком атом галогену легко заміщується на аміногрупу. Оскільки найбільш доступними є α -галогенокарбонові кислоти, то цей метод застосовують в основному для синтезу α -амінокислот



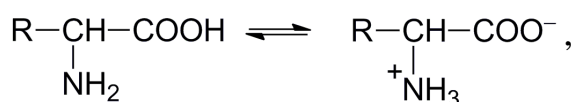
3. Синтез із альдегідів (кетонів) і амонію ціаніду



Фізичні властивості. Амінокислоти – безбарвні тверді кристалічні речовини, переважно добре розчинні у воді і практично нерозчинні в органічних розчинниках. Вони мають високі температури плавлення, багато з них солодкі на смак.

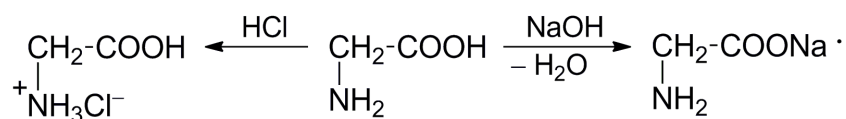
Хімічні властивості. Амінокислоти відносять до гетерофункціональних сполук, тобто сполук, які містять різні функціональні групи. У молекулі таких сполук кожна з функціональних груп, як правило, виявляє властивості, притаманні даному класу. Крім того, функціональні групи можуть впливати на властивості одна одної, що веде до появи ряду специфічних властивостей, які є наслідком комбінації цих груп у молекулі.

Амінокислоти містять у своєму складі основну аміно- ($-\text{NH}_2$) та кислотну карбоксильну ($-\text{COOH}$) групи, тому у водних розчинах існують у вигляді *цвіттер-іонів*, або *біполярних іонів*



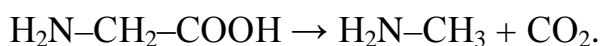
що і обумовлює їх властивості.

1. *Взаємодія з кислотами та лугами.* Амінокислоти – типові амфотерні сполуки: взаємодіють з кислотами з утворенням солей за NH_2 -групою (основні властивості), а з лугами – за COOH -групою (кислотні властивості):



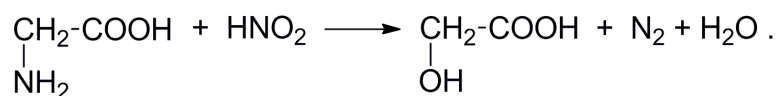
2. *Реакції за участю COOH -групи:*

- Подібно до інших кислот амінокислоти утворюють складні ефіри (естери), хлорангідриди, амідри (див. властивості карбонових кислот).
- Декарбоксилювання – при нагріванні амінокислот відбувається втрата ними карбоксильної групи і утворюються аміни



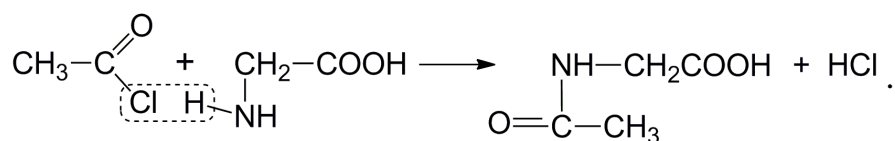
3. *Реакції за участю NH_2 -групи:*

- взаємодія з нітратною(III) кислотою (дезамінування), при цьому аміногрупа замінюється на гідроксогрупу, тобто відбувається окиснення нітрогену аміногрупи і відновлення нітрат(III)-іона

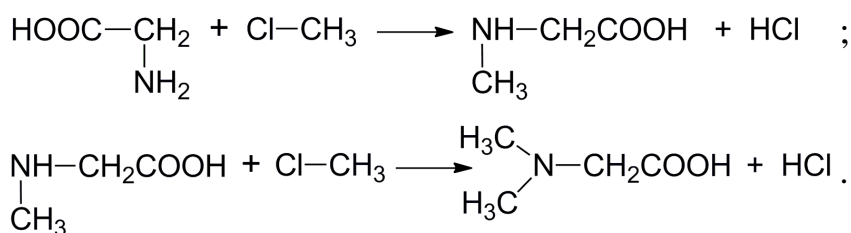


Вимірювання об'єму виділеного азоту дозволяє визначити кількість амінокислоти (метод Ван-Слайка).

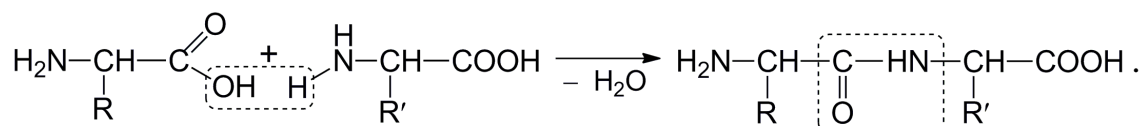
- Аміногрупа в амінокислотах легко ацилюється при дії ангідридів або галогенангідридів кислот



- При алкілюванні аміногрупи галогенопохідними вуглеводнів з поступовим заміщенням атомів гідрогену на алкільний радикал утворюються вторинні, третинні амінокислоти та чотирьохзамісні амонійні сполуки:



Амінокислоти здатні утворювати ряд хімічних зв'язків з різними реакційноздатними групами. *Пептидний зв'язок* утворюється в результаті виділення води при взаємодії аміногрупи однієї амінокислоти з карбоксильною групою іншої. Зв'язок між амінокислотами здійснюється за рахунок CONH-групи, яку називають *амідною*, а в хімії білків – *пептидною групою*, або *пептидним зв'язком*. Відповідно продукти такої взаємодії називають *пептидами*. Якщо сполучені між собою дві амінокислоти, вони утворюють *дипептид*



В амінокислоті, яка прореагувала карбоксильною групою, аміногрупа вільна, тому її називають N-кінцевою амінокислотою; амінокислоту, в якій вільна карбоксильна група – С-кінцевою амінокислотою.

Іонний зв'язок. При певному значенні рН іонізована аміногрупа може взаємодіяти з іонізованою карбокси-групою, в результаті чого утворюється іонний зв'язок. У водному розчині іонні зв'язки значно слабкіші ковалентних і можуть розриватися зі зміненням рН середовища.

Дисульфідний зв'язок утворюється при окисненні двох сульфгідрильних (–SH) груп, що входять до складу молекул цистеїну. Дисульфідні зв'язки можуть виникати також між різними поліпептидними ланцюгами і відіграють важливу роль у формуванні структури білків.

Водневий зв'язок. Атоми гідрогену, сполучені з нітрогеном або киснем у групах –ОН або –NH₂, мають частковий позитивний заряд і утворюють донорно-акцепторний зв'язок з електронегативними атомами кисню або нітрогену у сусідніх групах. Утворені таким чином водневі зв'язки є слабкими, але виникають досить часто, і сумарний їх вплив на стабільність молекул значний.

6.6. Питання та вправи для контролю

1. Напишіть рівняння можливих реакцій вуглеводню (табл. 6.10, графа 1) з наведеними нижче реагентами, дайте назви продуктам реакцій:

- HNO₃ (конц.), 500 °С;

- Cl_2 , $h\nu$, 20°C ;
- T , Ni (каталізатор);
- HNO_3 (конц.), H_2SO_4 , T ;
- O_2 , T ;
- $T > 1400\text{ K}$ (крекінг).

2. Здійсніть перетворення (табл. 6.10, графа 2). Наведіть умови реалізації кожної з реакцій та надайте назви продуктів.

Таблиця 6.10 – Варіанти завдань

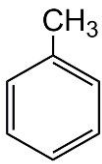
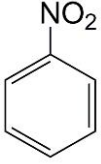
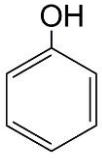
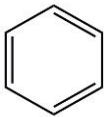
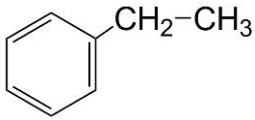
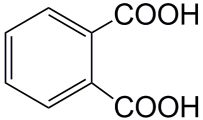
Номер варіанта	Номер завдання	
	1	2
1	Октан	$\text{C}_2\text{H}_6 \xrightarrow{\text{Cl}_2} ? \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 \xrightarrow{\text{HCl}} ? \rightarrow \text{C}_4\text{H}_{10} \rightarrow \text{H}_2\text{O}$
2	Бутан	$\text{C}_{12}\text{H}_{26} \rightarrow \text{C}_3\text{H}_8 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_6 \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} ? \rightarrow \text{CH}_3\text{COCH}_3 \xrightarrow{\text{O}_2, T} ? \rightarrow \text{NaOH}$
3	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	$\text{C}_6\text{H}_{12} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6 \xrightarrow{\text{Cl}_2, \text{AlCl}_3} ? \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{OH} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{ONa} \rightarrow \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2$
4	Гексан	$\text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} ? \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow ? \rightarrow \text{CH}_2\text{NH}_2\text{COOH} \rightarrow \text{H}_2\text{O}$
5	Етан	$\text{C}_3\text{H}_7\text{Cl} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{14} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow ? \rightarrow ? \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow \text{CO}_2$
6	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$	$\text{CH}_3\text{Cl} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow ? \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5 - \text{O} - \text{C}_2\text{H}_5 \rightarrow ? \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow (-\text{CH}_2 - \text{CH}_2 -)_n$
7	Декан	$\text{CH}_4 \rightarrow ? \xrightarrow{\text{Na}} \text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow ? \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} ? \rightarrow \text{CH}_3\text{CONH}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH}$
8	Гептан	$\text{C}_2\text{H}_2 \xrightarrow{\text{H}_2} ? \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} ? \rightarrow \text{CH}_3\text{CONH}_2 \rightarrow ? \rightarrow \text{CH}_3\text{COONa} \rightarrow \text{CH}_4$
9	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$	$\text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow ? \rightarrow \text{CH}_3\text{CONH}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow ? \rightarrow \text{CH}_2(\text{NH}_2)\text{COOH} \rightarrow \text{N}_2$
10	Пропан	$\text{C}_{11}\text{H}_{24} \rightarrow ? \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{Cl} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{CONH}_2 \rightarrow \text{Ag} \rightarrow \text{NO}_2$
11	Октан	$\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl} \rightarrow \text{C}_4\text{H}_{10} \rightarrow \text{C}_4\text{H}_8 \rightarrow ? \rightarrow ? \rightarrow \text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow \text{CO}_2$
12	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$	$\text{C}_{14}\text{H}_{30} \rightarrow \text{C}_3\text{H}_8 \rightarrow ? \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{14} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{12} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_6 \xrightarrow{\text{Cl}_2, h\nu} ?$
13	Пентан	$\text{C}_2\text{H}_4 \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} ? \rightarrow \text{CH}_3\text{CONH}_2 \rightarrow ? \rightarrow \text{CH}_2(\text{Cl})\text{COOH} \rightarrow \text{CH}_2(\text{NH}_2)\text{COOH}$
14	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$	$\text{CaC}_2 \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} ? \xrightarrow{\text{H}_2\text{O}} ? \rightarrow \text{CH}_3\text{CONH}_2 \rightarrow ? \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$
15	Метан	$\text{C}_{16}\text{H}_{34} \rightarrow ? \rightarrow \text{CH}_3\text{Cl} \rightarrow ? \rightarrow \text{HCONH}_2 \rightarrow \text{CO}_2 \rightarrow \text{CO} \rightarrow \text{CH}_4$

3. Напишіть рівняння можливих реакцій сполуки (табл. 6.11) з наведеними нижче реагентами, дайте назви продуктам реакцій:

- H_2SO_4 (конц.);

- Cl_2 , $h\nu$, $20\text{ }^\circ\text{C}$;
- Br_2 , AlBr_3 ;
- HNO_3 (конц.), H_2SO_4 ;
- O_2 , T ;
- CH_3Cl , AlCl_3 .

Таблиця 6.11 – Варіанти завдань

Номер варіанта	Сполука	Номер варіанта	Сполука
1	Бензен	9	Толуол
2		10	
3	Хлорбензен	11	Фенол
4		12	
5	1,3-диметилбензен	13	Етилбензен
6	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$	14	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}$
7	Нітробензен	15	1,4-диметилбензен
8		16	

**РОЗДІЛ 7****Властивості, біологічна роль та аналіз води****7.1. Фізичні і хімічні властивості води**

Вода є найпоширенішою речовиною на Землі. Незважаючи на просту хімічну формулу, структура води й досі досконало не вивчена. У полярній молекулі води є два H^+ і дві неподілені електронні пари атому оксигену (рис. 7.1), тому вона може утворювати чотири водневі зв'язки, що обумовлює її тетраедричну структуру у конденсованому стані. Така структура характеризується багатьма пустотами, і тому льод має малу густину, що зберігає життя на Землі. Утворення асоціатів, внаслідок виникнення водневих зв'язків, обумовлює аномально високі температури кипіння та замерзання води (табл. 7.1). При плавленні льоду відбувається руйнування водневих зв'язків, тетраедрична структура порушується і стає невпорядкованою. Густина води при цьому збільшується і набуває максимального значення при $4\text{ }^{\circ}\text{C}$ (1 г/см^3).

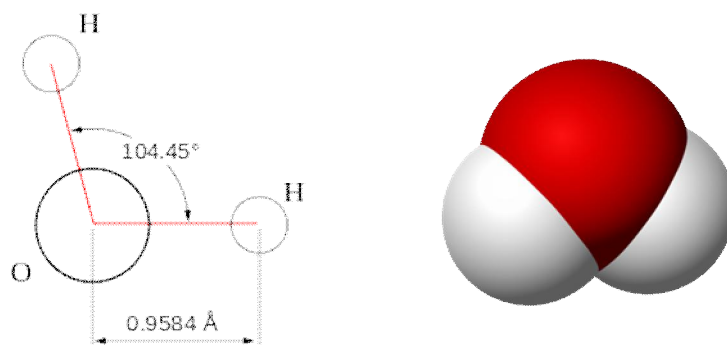


Рисунок 7.1 – Будова молекули води

Вода має дуже високу теплоємність, що захищає континенти, які омиваються океанами, від великих перепадів температур між літніми і зимовими сезонами та впродовж доби.

Таблиця 7.1 – Фізичні та термічні властивості води

Фізичні властивості		Термічні властивості	
Стан	Рідина	Температура плавлення	0 °C
Молярна маса	18,01528 г/моль	Температура кипіння	99,974 °C
Густина	0,9982 г/см ³	Потрійна точка	0,01 °C, 611,73 Па
Динамічна в'язкість	0,00101 Па·с (20 °C)	Критична точка	374 °C, 22,064 МПа
Кінематична в'язкість	0,01012 см ² /с (20 °C)	Молярна теплоємність	75,37 Дж/(моль·К)
Швидкість звуку в речовині	1348 м/с (дистильована вода)	Теплопровідність	0,56 Вт/(м·К)

Природні води значно відрізняються від хімічно чистої води з формулою H₂O. Вони є складним комплексом розчинених мінеральних солей, газів та органічних сполук. У природних водах розчинені практично усі елементи періодичної системи; але найбільший вміст мають:

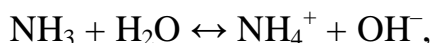
- катіони Na⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Fe²⁺, NH₄⁺;
- аніони Cl⁻, SO₄²⁻, SiO₃²⁻, NO₃⁻, HCO₃⁻,

крім того вода містить грубодисперсні частинки, рослини у завислому стані, органічні домішки та сполуки феруму – у вигляді колоїдів, газу – O₂, CO₂, H₂S, N₂, NH₃.

Чиста вода практично не проводить електричний струм, але умовно її дисоціацію ($K_d = 10^{-16}$) можна надати реакцією



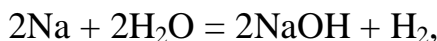
Вода є типовим амфолітом і може бути донором протону (кислотні властивості), як у реакції з амоніаком



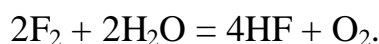
або акцептором протону (основні властивості) – при розчиненні кислот



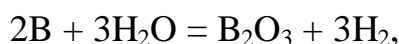
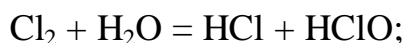
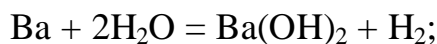
Воді притаманні як окисні (завдяки наявності у її складі H^+), так і відновні (O^{-2}) властивості, наприклад, у реакціях з металами відновлюється гідроген



а у реакції із діфлуором окислюється кисень



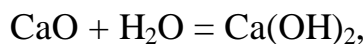
Вода взаємодіє як з активними металами, так і з неметалами



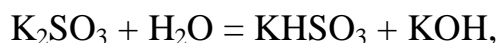
але реакції перебігають за різних умов.

Вода реагує зі складними речовинами :

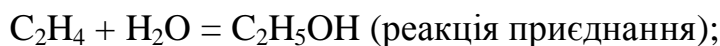
- кислотними і основними оксидами

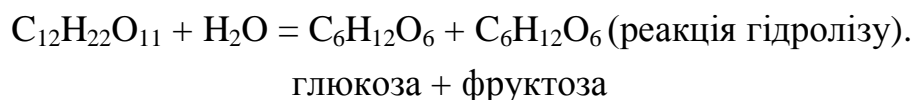


- солями (гідроліз)



- органічними речовинами





Вода входить до складу кристалогідратів ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), а також у багатьох реакціях виконує роль розчинника.

7.2. Технологічні показники води

Важливими технологічними показниками води є такі:

Лужність – визначається вмістом OH^- , та аніонів слабких кислот CO_3^{2-} , HCO_3^- , SiO_3^{2-} , PO_4^{3-} . При наявності у воді катіонів Na^+ , K^+ , Ca^{+2} ці аніони підлягають гідролізу, і середовище стає лужним.

Солевміст – це показник загального вмісту солей у воді, який залежить від типу природних вод. Так, у прісних водах їх масова частка (%) становить:

Na_2CO_3 , K_2CO_3	80,
Na_2SO_4 , K_2SO_4 , MgSO_4	13,
NaCl , KCl	7,

а якісний і кількісний сольовий склад морської води відрізняється :

NaCl , KCl , CaCl_2	89,
Na_2SO_4 , K_2SO_4 , MgSO_4	10,
NaHCO_3 , $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$	1.

Окисненість води – показник наявності у воді органічних речовин, який визначається за витратою диоксигену на їх окиснення.

За важливим показником кислотності рН воду поділяють на :

якість води	рН
кисла	менше 3
слабо кисла	4–6,5
нейтральна	7
слабо лужна	7,5–10
лужна	більше 11.

Показник рН питної води має бути на рівні 6,5, що забезпечуватиме підтримання кислотно-лужного балансу в організмі людини.

Твердість води – технологічний показник, який визначає вміст у воді іонів, які утворюють накип. Твердість води обумовлена наявністю в ній роз-

чинних солей кальцію і магнію, тобто іонів Ca^{2+} , Mg^{2+} . Розрізняють тимчасову, постійну та загальну твердість води. Тимчасова, або карбонатна, твердість T_K обумовлена присутністю у воді кислих солей – гідрокарбонатів кальцію $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ і магнію $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$. Постійна, або некарбонатна, твердість T_{HK} зумовлена наявністю у воді середніх солей – переважно хлоридів, сульфатів, нітратів кальцію і магнію. Вона визначається як різниця між загальною T_3 і карбонатною твердістю T_K

$$T_{HK} = T_3 - T_K.$$

Загальна твердість води визначається сумою молярних концентрацій еквівалентів іонів кальцію $c(1/2\text{Ca}^{2+})$ і магнію $c(1/2\text{Mg}^{2+})$

$$T_3 = c(1/2\text{Ca}^{2+}) + c(1/2\text{Mg}^{2+}).$$

Одиницею твердості води є моль/м³ або ммоль/л.

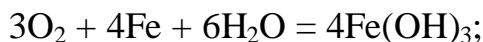
За загальною твердістю надають таку класифікацію води :

менше 1,5	дуже м'яка
1,5 – 3,0	м'яка
3,0 – 6,0	середньої твердості
6,0 – 10,0	тверда
більше 10,0	дуже тверда.

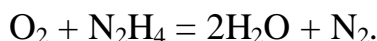
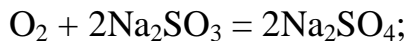
7.3. Методи обробки води

Для видалення кисню використовують :

- фізичні методи – зниження тиску, продувка пару або інертних газів;
- хімічні методи – фільтрування води через гарячі залізні стружки



обробка води натрію сульфітом або гідразином



Видалення завислих частинок (твердих, а також частинок олії або інших органічних речовин) проводять за допомогою коагулянтів. При такій обробці у воді утворюються пластівці коагулянту, на поверхні яких адсорбуються забруднюючі частинки та разом випадають в осад. Як коагулянти ви-

користовують $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ (для води з pH 6,5–7,5), $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (для води з pH > 7,5).

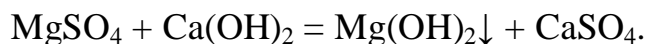
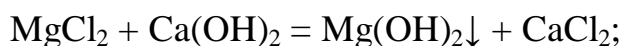
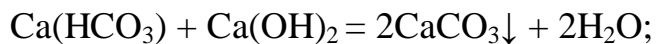
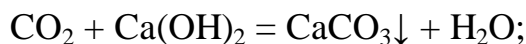
Методи пом'якшення води.

Пом'якшення води досягається осаджуванням катіонів Ca^{2+} та Mg^{2+} у вигляді CaCO_3 та $\text{Mg}(\text{OH})_2$. Підвищенням концентрації хоча б одного з аніонів досягається величина ДР та утворюється осад малорозчинної сполуки згідно з табл. 7.2.

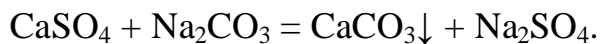
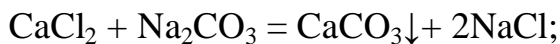
Таблиця 7.2 – Добутки розчинності деяких речовин

Речовина	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	CaCO_3	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	MgCO_3
ДР	10^{-6}	10^{-9}	10^{-12}	10^{-6}

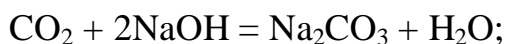
При вапняному методі використовують кальцію гідроксид $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (гашене вапно). Внаслідок цього зв'язується не тільки CO_2 , а й усувається карбонатна твердість та магнієва некарбонатна твердість за реакціями:

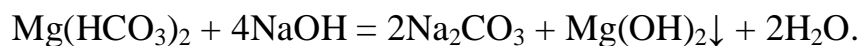


Вапняно-содовий метод дозволяє усунути карбонатну твердість, некарбонатну магнієву та CO_2 за наведеними вище реакціями, а кальцієва некарбонатна твердість усувається содою



Глибоке пом'якшення води досягається ідконатровим методом. Натрію гідроксидом усувається T_K та магнієва T_{HK} , а солі кальцієвої T_{HK} видаляються содою Na_2CO_3 , яка утворюється за реакціями



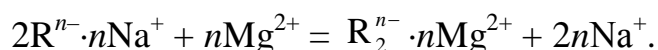
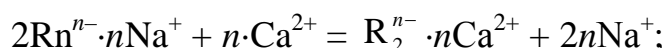


Термічний метод заснований на здатності гідрокарбонатів кальцію та магнію розкладатися під час кип'ятіння води:

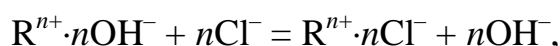
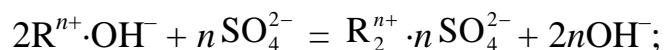


Цей метод застосовується, якщо необов'язкове глибоке пом'якшення, а за регламентом технологічного процесу воду треба підігрівати.

Метод іонного обміну. Здатність до іонного обміну мають, наприклад, глини, пермутити та інші речовини, а також високомолекулярні органічні сорбенти (іоніти). Іоніти поділяються на катіоніти та аніоніти. Для пом'якшення води (усунення карбонатної і некарбонатної твердості) широко застосовується метод Na-катіонування. Пом'якшення відбувається за реакціями



Аніоніти, які попередньо оброблені NaOH, здатні обмінювати OH⁻-групи на аніони, які містить вихідна вода за реакціями



тому при аніонуванні рН води зростає.

Магнітний метод передбачає дію на воду магнітного поля визначеної напруженості і полярності. Оброблена за цим методом вода не дає відкладень на поверхні нагрівання.

Знезараження води проводять з використанням хлору, озону, сполук аргентуму та купруму (останні тільки для технічної води, оскільки сполуки купруму токсичні). У поточний час замість хлорування більш перспективним методом вважають озонування, оскільки присутність у воді великої кількості органічних домішок при дії хлору призводить до утворення токсичних хлорорганічних похідних (канцерогенів та мутагенів). Крім того, використовують ультрафіолетове випромінювання, кип'ятіння, досліджують також вплив ультразвуку та струмів високої частоти.

7.4. Біологічні властивості води

Усі процеси життєдіяльності живих організмів відбуваються у водному середовищі. Кількість води в організмі дорослої людини складає близько 60 %. Відсотковий вміст води коливається залежно від віку і кількості жирової тканини. Найбільшою є кількість води в організмі новонародженого і складає 75 – 80 % від маси тіла, а найменшою – у старших людей. У людей зі значним ожирінням кількість води становить не більше, ніж 55 % від маси тіла, і навпаки, у осіб з невеликим запасом жирової тканини, який не перевищує 10 %, вода становить майже 70 % маси тіла (табл. 7.3). Загальна кількість води в організмі здорової людини з масою тіла 70 кг становить 42 кг, а сухий залишок – 28 кг. Процеси старіння організму пов'язані з втратою води.

Таблиця 7.3 – Вміст води в різних органах і тканинах людини

Тканина або орган	Вміст води, %	Тканина або орган	Вміст води, %
Жирова тканина	10,0	М'язи	75,6
Скелет	22,0	Селезінка	75,8
Печінка	68,3	Легені	79,0
Шкіра	72,0	Серце	79,2
Кишки	74,5	Нирки	82,7
Мозок	74,8	Кров	73,3

Вода, яка знаходиться в організмі, поділяється на внутрішньоклітинну і міжклітинну, кожна з яких існує у вигляді двох фракцій: фракція води, що здатна до обміну; фракція води, що зв'язана у колоїдних системах з молекулами органічних речовин (білків, жирів, вуглеводів), утворюючи багат шарові структури. Вода, яка знаходиться у внутрішньоклітинному просторі, становить 28 л, а у міжклітинному – 14 л, з яких об'єм плазми становить 4 л, а мезенхімальна рідина, що заповнює міжклітинний простір, – 10 л. З цього витікає, що кількість міжклітинної рідини складає близько 20 % загальної маси тіла.

Функції води

Вода бере участь у таких процесах в організмі:

- формуванні внутрішньоклітинних структур;
- формуванні просторових конформацій молекул білків (вторинної, третинної);
- процесах асиміляції і дисиміляції, резорбції і дифузії, сорбції і десорбції;
- багатьох біохімічних реакціях гідролізу, гідратації, окиснення, відновлення та ін.;
- виведенні з організму продуктів розпаду;
- теплорегуляції шляхом випаровування з легень і з поверхні шкіри (велика теплоємність води 4,184 Дж/г зводить до мінімуму температурні зміни процесів, що відбуваються в ній);
- водно-сольовому обміні (процеси травлення та дихання перебігають нормально тільки при достатній кількості води);

Вода здійснює такі *функції*:

- транспортну – за рахунок високої розчинної здатності та текучості;
- механічну – є компонентом змащування тертьових поверхонь у суглобах, додає пружності хрящам і міжхребцевим дискам.

Вода *регулює* осмотичний тиск у тканинах і клітинах, кислотно-лужну рівновагу, рН середовища.

Вона є:

- універсальним розчинником для усіх фізіологічно активних речовин;
- середовищем для здійснення майже усіх хімічних реакцій в організмі;
- компонентом секретів організму: поту, сечі, слини, молока тощо;
- невід'ємною складовою буферних систем, у тому числі харчових полімерних молекул;
- середовищем для транспорту різних речовин у крові, лімфатичній системі, травному тракті.

Водний баланс в організмі людини.

Певний і постійний вміст води – одна з умов існування живого організму. Всі життєво важливі процеси в організмі протікають у водних розчинах неорганічних та органічних сполук. Добове споживання води становить 0,5 – 2,5 л, і стільки ж води виділяється назовні, головним чином, з сечею. Потреба організму у воді залежить від віку, інтенсивності обмінних процесів, м'язової діяльності, функціонального стану нирок, температури навколишнього середовища, складу їжі. У дорослих вона складає в середньому 40 г на 1 кг маси тіла, для дітей ця величина приблизно втричі вища – від 70 до 150 г на 1 кг маси тіла. За добу до організму за нормальних умов надходить близько 2,5 л води.

Тканини й клітини використовують два види води – екзо- та ендогенну. Остання засвоюється в організмі при розпаді білків, вуглеводів і особливо жирів : при окисненні 100 г жиру утворюється 107 мл води, 100 г білка – 41 мл, 100 г вуглеводів – 55 мл. Будь-який прийом води викликає у нервовій системі складні процеси, які і визначають потребу організму у воді. Встановлено, що в організмі людини є так званий питний центр, що складається з тих відділів нервової системи, які регулюють поповнення водних ресурсів організму.

Втрата води з потом і при диханні практично не підлягає регуляції, і добові втрати цим шляхом становлять близько 1 л, а втрата іонів натрію сягає 30 ммоль. При високій температурі і прискореному диханні втрата води може сягати майже 1,5 л протягом доби. Надмірні втрати води і електролітів, у тому числі з потом, компенсуються нирками. Нирки є основним органом виведення води та електролітів з організму. У звичайних умовах за добу виділяється через шкіру та нирки майже 500 мл води, через легені – до 400 мл і через кишечник – приблизно 100 мл. Уся вода в організмі оновлюється приблизно за 4 тижні, а в крові за 1 хв вода встигає оновитися на 73 %.

Регуляція водно-мінерального обміну

Обмін речовин, тобто розпад одних і синтез інших молекул, потрібних організму, вимагає безперервного притоку енергії, у генерації якої в організмі вода відіграє ключову роль.

Регуляція водно-мінерального обміну забезпечується центральною нервовою системою (ЦНС), ендокринною системою і нирками, однак провідну роль відіграє ЦНС. Дія гормонів полягає в тому, що вони змінюють проникність клітинних мембран для води, викликаючи її виділення або реабсорбцію.

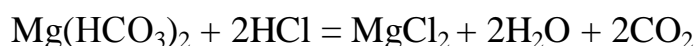
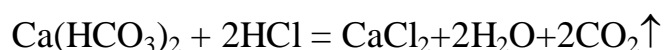
Вазопресин – антидіуретичний гормон гіпоталамуса, що депонується у задній частині гіпофіза, а клітинами-мішенями цього гормону є стінки дистальних

канальців нирок, де він активізує вироблення гіалуронідази, підвищуючи таким чином проникність канальців. Вазопресин зменшує виведення води з організму завдяки реабсорбції її з первинної сечі в ниркових канальцях. На обмін води впливає також гормон *альдостерон*, що секретується клубочковим шаром кори надниркових залоз. Його дія пов'язана з впливом на рівень натрію в плазмі крові. Зниження концентрації натрію спричиняє падіння осмотичного тиску плазми й посилення втрати води з організму. У нирках продукується фермент *ренін*. Його секреція підсилюється при зменшенні кількості внутрішньосудинної рідини та зниженні артеріального тиску.

7.5. Дослідна частина

Дослід 7.1. Визначення карбонатної твердості

Аналіз ґрунтується на реакціях:



Гідрокарбонати кальцію та магнію, які містить природна вода, зумовлюють її лужну реакцію. При титруванні кислотою індикатор метилоранж, який додається до води, змінює свій колір з жовтого на помаранчевий при повному перетворенні гідрокарбонатів у хлориди, тобто при досягненні нейтрального середовища.

Заповніть бюретку розчином HCl і встановіть рівень рідини в бюретці на нульовій позначці. У конічну колбу налейте 100 мл досліджуваної води, додайте 2–3 краплі метилоранжу і, додаючи по краплях з бюретки хлоридну кислоту та одночасно перемішуючи вміст колби, відтитруйте пробу води до зміни кольору від жовтого до помаранчевого. Забарвлення розчину в колбі порівняйте із забарвленням контрольного розчину. Проведіть титрування тричі для одержання збіжних результатів. Дані титрування занесіть до табл. 7.4.

Визначте карбонатну твердість води за формулою:

$$T_K = V_{\text{с}} \cdot c_K \cdot 1000 / V_{\text{в}}, \quad (7.1)$$

де $V_{\text{ср.к}}$ – середній об'єм розчину кислоти, що витрачений на титрування, мл;
 c_K – концентрація розчину кислоти, моль/л; $V_{\text{в}}$ – об'єм однієї проби води, мл.

Таблиця 7.4 – Результати титрування з визначення карбонатної твердості

Номер проби	Об'єм проби досліджуваної води $V_{\text{в}}$, мл	Об'єм розчину кислоти $V_{\text{к}}$, мл	Середній об'єм розчину кислоти $V_{\text{с}}$, мл	Концентрація розчину кислоти $c_{\text{к}}$, моль/л
1				
2				
3				

Дослід 7.2. Визначення загальної твердості води

Загальну твердість води визначають комплексометричним методом з використанням реактиву трилону Б, який утворює з катіонами Ca^{+2} і Mg^{+2} водорозчинні стійкі комплексні сполуки. У присутності індикатора еріохром-чорного спостерігається зміна забарвлення розчину від малиново-червоного до синього при зв'язуванні іонів Ca^{2+} та Mg^{2+} у комплекси. Індикатор активується в лужному середовищі з рН 9–10, тому титрують у присутності амоніачної буферної суміші (розчин NH_4OH та NH_4Cl).

Заповніть бюретку розчином трилону Б, встановіть рівень розчину в бюретці на нульовій позначці.

У конічну колбу налейте 100 мл досліджуваної води, додайте з бюретки 5 мл буферної суміші, після чого додайте 3–5 крапель або кристаликів індикатора еріохром-чорного, при цьому розчин набуває малиново-червоного кольору. Відтитруйте проби води до зміни малиново-червоного кольору на синій. Для одержання збіжних результатів титрування проведіть тричі. Дані титрування занесіть до табл. 7.5.

Визначте загальну твердість води за формулою

$$T_3 = V_{\text{с}} \cdot c \cdot 1000 / V_{\text{в}}, \quad (7.2)$$

де $V_{\text{с}}$ – середній об'єм розчину трилону Б, що витрачений на титрування, мл;
 c – концентрація розчину трилону Б, моль/л; $V_{\text{в}}$ – об'єм однієї проби води, мл.

Некарбонатну твердість визначають за формулою

$$T_{\text{НК}} = T_3 - T_{\text{К}}. \quad (7.3)$$

Таблиця 7.5 – Результати титрування з визначення загальної твердості води

Номер проби	Об'єм проби досліджуваної води V_B , мл	Об'єм розчину трилону Б V , мл	Середній об'єм трилону Б V_c , мл	Концентрація трилону Б c , моль/л
1				
2				
3				

Дослід 7.3. Визначення кислотності води

Кислотність води – це наявність у ній речовин, які реагують з гідроксид-іонами. У природних водах кислотність зумовлена вмістом розчиненого карбон диоксиду, гумінових та слабких органічних кислот, які не спричиняють зменшення рН нижче за 4,5. Стандартом якості води є інтервал рН від 6,5 до 8,5. Загальну кислотність (ЗК) визначають титруванням води лугом у присутності фенолфталеїну до рН 8,3.

Вільну кислотність (ВК), зумовлену наявністю іонів H^+ , визначають титруванням розчином луку у присутності метилоранжу до рН 4,5.

У конічну колбу налейте 100 мл досліджуваної води, додайте 2–3 краплі індикатора фенолфталеїну. Відтитруйте пробу води розчином луку до появи рожевого кольору, який не зникає впродовж 1 хвилини. Визначте ЗК, ммоль/л, за формулою

$$ЗК = (V_1c / V_2) \cdot 1000, \quad (7.4)$$

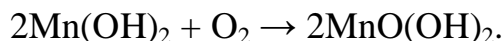
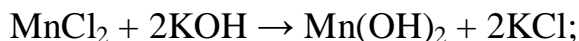
де V_1 – об'єм розчину NaOH, що витрачений на титрування, мл; c – молярна концентрація розчину луку, моль/л; V_2 – об'єм проби води, мл.

У конічну колбу налейте 100 мл досліджуваної води, додайте 2–3 краплі індикатора метилоранжу. Відтитруйте пробу води розчином луку до появи жовтого кольору. Визначте ВК, ммоль/л, за формулою, аналогічною (7.4).

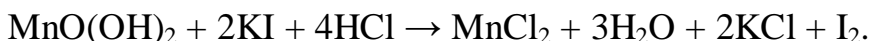
Дослід 7.4. Визначення масової частки розчиненого диоксигену

Метод визначення концентрації розчиненого у воді диоксигену заснований на його здатності окиснювати сполуки мангану (II). При додаванні до

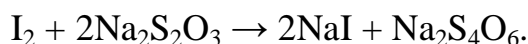
проби води розчину MnCl_2 і суміші $\text{KI} + \text{KOH}$ послідовно перебігають реакції:



При додаванні до здобутого колоїдного розчину концентрованої хлоридної кислоти Mn (IV) відновлюється йодид-іонами до Mn^{2+} :



Йод, що виділився, відтитровують розчином натрію тіосульфату у присутності крохмалю:



У конічну колбу налейте 200 мл води та внесіть піпеткою на дно по 1 мл розчину MnCl_2 та суміші $\text{KI} + \text{KOH}$. Колбу закоркуйте та збовтайте. До колоїдного розчину, що утворився, додайте 2–3 мл концентрованої хлоридної кислоти та збовтайте. Додайте у колбу 10 крапель розчину крохмалю і відтитруйте вміст натрію тіосульфатом.

Концентрацію розчиненого диоксигену x , мг/л, визначте за формулою

$$x = \frac{V_1 c \left(\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \right) M \left(\frac{1}{4} \text{O}_2 \right)}{V_2 - V_3} \cdot 1000, \quad (7.5)$$

де V_1 – об'єм розчину $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, що витрачений на титрування, мл;

$c \left(\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \right)$ – молярна концентрація еквівалента розчину $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, моль/л;

$M \left(\frac{1}{4} \text{O}_2 \right)$ – молярна маса еквівалента диоксигену, г/моль; V_2 – об'єм проби води, мл; V_3 – об'єм доданих реактивів, мл.

Дослід 7.5. Визначення вільного хлору у воді

У конічну колбу насипте 0,5 г калію йодиду, розчиніть його у 1–2 мл дистильованої води та додайте буферний розчин у кількості, що дорівнює приблизно полуторній величині лужності води, яку аналізують. Після цього додайте 250–500 мл води, що аналізують. Йод, який виділяється, відтитруйте

з мікrobюретки розчином натрію тіосульфату молярною концентрацією еквіваленту 0,005 моль/л до появи світло-жовтого забарвлення, після чого додайте 1 мл розчину крохмалю концентрацією 0,5 %, і розчин титруйте до зникнення синього забарвлення. При концентрації активного хлору менш 0,3 мг для титрування беріть більший об'єм води.

Вміст сумарного залишкового хлору (X), мг/л визначте за формулою:

$$X = \frac{V_t \cdot 0,177 \cdot 1000}{V}, \quad (7.6)$$

де V_t – об'єм розчину натрію тіосульфату молярною концентрацією еквіваленту 0,005 моль/л, витрачений на титрування, мл; 0,177 – вміст активного хлору, що відповідає 1 мл розчину натрію тіосульфату молярною концентрацією еквіваленту 0,005 моль/л; V – об'єм води, що аналізують, мл.

7.6. Питання та вправи для контролю

За даними, запропонованими у вашому варіанті табл. 7.6, визначте:

- кальцієву або магнієву карбонатну, некарбонатну та загальну твердість води;
- які реактиви і у якій кількості треба додати до зазначеного об'єму води для усунення заданої твердості води.

Таблиця 7.6 – Варіанти завдань

Номер варіанта	Об'єм води, м ³	Маса, г			
		Ca(HCO ₃) ₂	CaCl ₂	Mg(HCO ₃) ₂	MgSO ₄
1	2	3	4	5	6
1	0,10	33	0,92	–	–
2	0,20	18	8,8	–	–
3	0,05	29	0,90	–	–
4	0,30	–	–	38	7,2
5	0,15	–	–	44	9,2
6	0,08	–	–	50	9,5
7	0,23	92	19,42	–	–
8	0,40	–	–	75	39
9	0,90	500	130	–	–

Продовження таблиці 7.6

1	2	3	4	5	6
10	0,73	92	68	–	–
11	0,31	–	–	158,7	55,8
12	0,19	–	–	55,6	11,4
13	0,63	255	70	–	–
14	0,45	218,6	100	–	–
15	0,23	–	–	50,48	20,7
16	0,11	–	–	10,68	5,28
17	0,69	447	115	–	–
18	0,48	194	13,33	–	–
19	0,29	–	–	84,87	34,8
20	0,52	–	–	304,4	93,6
21	0,18	50,99	5	–	–
22	0,31	75,3	12	–	–
23	0,42	–	–	153,6	63
24	0,67	–	–	186,3	68,34
25	0,24	217,28	39,65	–	–
26	0,54	174,8	90	–	–



8.1. Класифікація колоїдних систем

Розчини – це однорідні (гомогенні) суміші змінної структури, що складаються з кількох компонентів та продуктів їхньої взаємодії. Розчини є одним із різновидів дисперсних систем (від лат. *disperse* – розсіювати, розсипати).

Компонент розчину, що перебуває в тому ж агрегатному стані, що й розчин, називають розчинником (або **дисперсійним середовищем**), а інші компоненти називають розчиненими речовинами (або **дисперсійною фазою**). Якщо розчин складається із суміші двох рідин, то розчинником називають ту речовину, якої більше. А якщо одним із компонентів є вода, то, незалежно від її вмісту, зазвичай у таких випадках розчинником називають воду.

Залежно від агрегатного стану й ступеню роздрібнення (дисперсності) речовин, які входять до складу дисперсних систем, останні можна поділити на тверді, рідкі або газоподібні розчини, істинні, колоїдні розчини, суспензії, зависі тощо (табл. 8.1).

До **колоїдних** відносять високодисперсні гетерогенні системи та розчини високомолекулярних сполук. Особливістю колоїдного стану речовини є велика площа поверхні розділу фаз, що викликає сильну взаємодію частинок дисперсної фази з дисперсійним середовищем. Це приводить до того, що частинки дисперсної фази оточуються молекулами та іонами дисперсійного середовища

(розчинника) та набувають значного заряду. За інтенсивністю взаємодії дисперсної фази та дисперсійного середовища колоїдні системи поділяють на **ліофобні** та **ліофільні**. У ліофільних системах ця взаємодія набагато сильніша, ніж у ліофобних. У ліофобних колоїдних системах дисперсною фазою є тверді частинки, тому вони є гетерогенними системами, ліофільні ж колоїди – однофазні, тому вони за властивостями подібні до істинних розчинів.

Серед ліофільних золів найбільше біологічне значення мають високомолекулярні природні речовини: білки, крохмаль, глікоген та ін.

Таблиця 8.1 – Класифікація дисперсних систем за розміром (r , м) частинок дисперсної фази

Грубодисперсні системи	Колоїдні розчини	Істинні розчини
$r = 10^{-7} - 10^{-5}$ м Дисперсна фаза – невеликі частинки	$r = 10^{-9} - 10^{-7}$ м Дисперсна фаза – агрегати кількох молекул	$r \approx 10^{-9}$ м Дисперсна фаза – окремі молекули або іони
Непрозорі	Прозорі	Прозорі
Завислі частинки не проходять через паперовий фільтр	Завислі частинки проходять через паперовий, але не проходять через пергаментний фільтр	Фільтруванням розділити неможливо
Нестійкі в часі, досить швидко завислі частинки осідають на дні або спливають на поверхню	Відносно стійкі, однак згодом старіють. Можуть існувати від кількох годин до кількох століть	Стійкі в часі, не старіють, можуть існувати нескінченно довго, якщо не відбувається хімічних реакцій
Мутні	Виявляють ефект Тіндала	Оптично порожні
Завись мулу в річці, емульсії масла у воді (молоко)	Чай, кава	Розчин солі, цукру

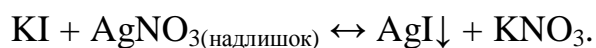
Дисперсні системи класифікують також залежно від агрегатного стану дисперсної фази та дисперсійного середовища (табл. 8.2).

Таблиця 8.2 – Класифікація дисперсних систем за агрегатним станом

Дисперсійне середовище	Дисперсна фаза		
	Тверда	Рідка	Газ
Тверде	Тверді розчини або тверді золи (сплави металів, мінерали, скло)	Капілярні системи, гелі (желе, желатин, ґрунти, перлини)	Тверді піни (пемза, пінопласт, активоване вугілля)
Рідке	Зависі (мул у річковій воді), суспензії (кава), золи	Емульсії: вода в маслі (бензин, розведений водою), масло у воді (молоко)	Гідрозолі, рідкі піни (збиті вершки, мильна піна)
Газ	Аерозолі, дим, пил	Аерозолі, тумани	Суміші газів

8.2. Будова колоїдних частинок

Розглянемо будову колоїдних частинок на прикладі золю аргентуму йодиду, що утворюється при додаванні до розчину KI надлишку розчину AgNO_3



Тверда фаза – **зародок** колоїдної частинки – це кристалик аргентуму йодиду $(\text{AgI})_m$ (рис. 8.1), на поверхні якого адсорбуються **потенціалвизначальні** іони одного типу, близькі за хімічною природою до природи зародку.

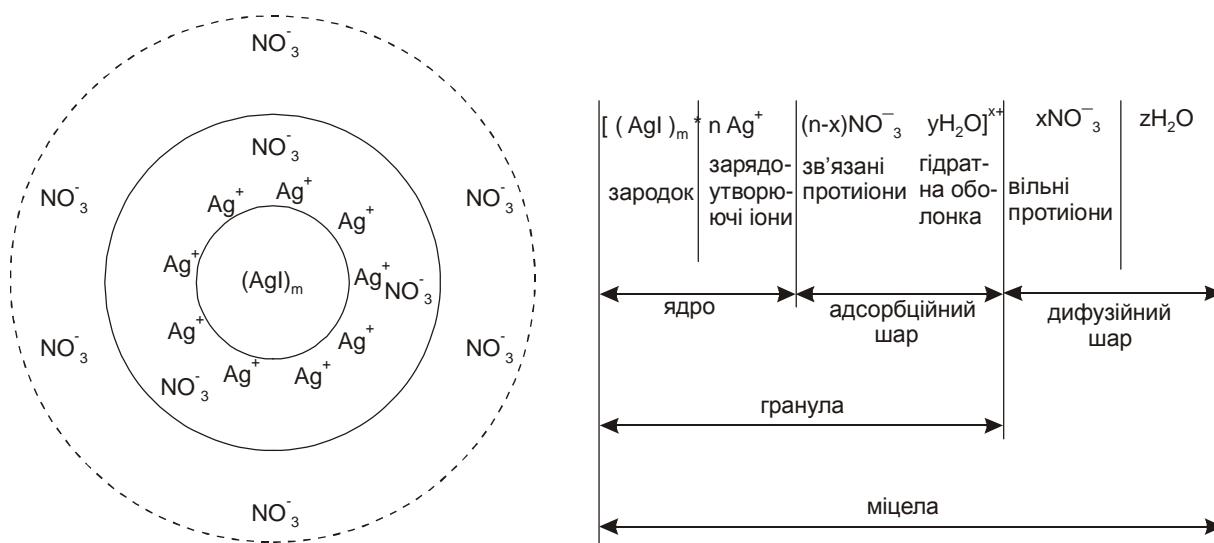


Рисунок 8.1 – Будова міцели аргентуму йодиду

Оскільки аргентуму нітрат взятий у надлишку, то поверхня зародку $(\text{AgI})_m$ адсорбує n Ag^+ -іонів, утворюючи **ядро**. До ядра з потенціалвизначальними іонами з електроліту притягуються **протиіони** NO_3^- , формуючи адсорбційний шар. Протиіони гідратовані, тому до складу колоїдної частинки входить вода ($y\text{H}_2\text{O}$), яка утворює її гідратну оболонку.

Потенціалвизначальні іони, частина протиіонів $(n - x)$, які називають зв'язаними, і молекули води (y) утворюють разом з ядром комплекс, що носить назву **гранули**, або **колоїдної частинки**. Гранула є зарядженою частиною, знак заряду якої збігається зі знаком заряду потенціалвизначальних іонів, в розчині вона переміщується як одне ціле. Інша частина гідратованих протиіонів (x) знаходиться за межами гранули та утворює дифузний шар. Весь комплекс, що включає гранулу та еквівалентну їй за зарядом частину дисперсійного середовища, називають **міцелою**. Міцела електронейтральна і є структурною одиницею колоїдної системи. Форма запису будови міцели аргентуму йодиду:



Величини коефіцієнтів m , n , x можуть змінюватись у широких межах залежно від концентрації розчинів, які утворюють колоїдну систему, температури та інших чинників. Слід зауважити, що явище міцелоутворення характерно тільки для ліофобних колоїдних систем.

У рівноважних умовах на межі гранула – протиіони дифузійного шару за рахунок певного розподілу концентрацій потенціалвизначальних та протиіонів утворюється подвійний електричний шар ПЕШ (рис. 8.2), кількісною характеристикою якого є **ζ -потенціал** (дзета-потенціал) системи, який залежить від заряду колоїдних частинок.

Наявність у колоїдних частинок однойменних зарядів і гідратної оболонки приводить до їх взаємного відштовхування, що перешкоджає злипанню частинок дисперсної фази і надає системі колоїдну (**агрегативну**) **стійкість**. Тому електроліт, до складу якого входять іони, що адсорбуються на поверхні ядра (зарядотвірні або потенціал-визначальні), називають електро-

літом-**стабілізатором**. Чим більші заряди колоїдних частинок і ζ -потенціал системи, тим вище її агрегативна стійкість.

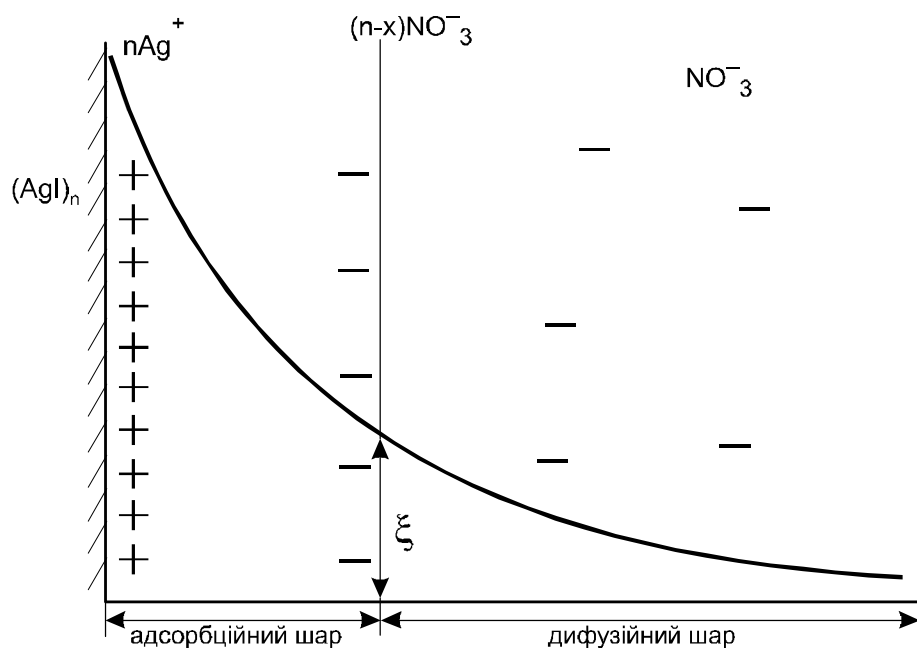


Рисунок 8.2 – Розподіл потенціалів у міцелі аргентуму йодиду

8.3. Утворення колоїдних систем та їх властивості

Для утворення колоїдної системи необхідні такі умови:

- нерозчинність або мала розчинність речовини у дисперсійному середовищі;
- розміри частинок речовини, що відповідають колоїдним;
- присутність стабілізатора.

Стабілізаторами можуть бути як реагенти, з яких утворений золь, так і домішки або спеціально додані речовини, іони або молекули яких можуть адсорбуватися на поверхні колоїдних частинок та надавати їм стійкості.

Методи отримання колоїдних систем поділяють на дві групи: **диспергування** та **конденсація**. Диспергування базується на подрібненні грубих частинок до розмірів колоїдних. Сутність конденсації полягає в поєднанні окремих молекул або іонів речовини в агрегати колоїдних систем. Серед конденсаційних методів розрізняють гідроліз, обмін, відновлення – за типом хіміч-

ної реакції, що приводить до утворення нерозчинних речовин. Всі ці реакції необхідно проводити у розведених розчинах.

Колоїдні системи відрізняються від істинних розчинів за оптичними, кінетичними, електричними властивостями.

У зв'язку з високим ступенем дисперсності колоїдних систем їх гетерогенність не можна виявити за допомогою мікроскопа, і тому в світлі, що проходить, вони здаються цілком прозорими. Однак світлові промені розсіюються колоїдними частинками в усіх напрямках, тому при боковому освітленні на шляху проходження пучка світла на темному фоні спостерігають світловий слід (рис. 8.3). Якщо між джерелом світла та колоїдним розчином розташувати опуклу лінзу так, щоб на неї падав пучок паралельних променів, то при боковому освітленні утвориться конус, що світиться (*конус Тиндаля*). Це явище отримало назву ефекту Тиндаля-Фарадея.



Колоїдний

Істинний

Рисунок 8.3 – Утворення конусу Тиндаля в колоїдному розчині

Для колоїдних частинок характерний броунівський рух, однак швидкість переміщення частинок у колоїдних розчинах менша, ніж в істинних, і визначається їхніми розмірами і властивостями дисперсійного середовища

$$D = \frac{RT}{N} \frac{1}{6\pi\eta r}, \quad (8.1)$$

де R – універсальна газова стала;

T – термодинамічна температура;

D – коефіцієнт дифузії частинки радіусом r ;

N – число Авогадро;

η – коефіцієнт в'язкості дисперсійного середовища.

Поведінка колоїдних систем у електричному полі зумовлена наявністю зарядів у диспергованих частинок і дисперсійного середовища. Рух частинок дисперсної фази до одного з електродів при накладенні електричного поля називають **електрофорезом**, а рух дисперсійного середовища – **електроосмосом**. При електрофорезі гранули переміщуються до електрода, знак заряду якого протилежний заряду гранули, а дифузійний шар мігрує до другого електрода, тому за допомогою електрофорезу можна визначити знак заряду колоїдних частинок. Явища електрофорезу та електроосмосу знаходять широке застосування в техніці (для очищення розчинів та води) та медицині, наприклад при лікуванні хвороб внутрішніх органів та травм.

8.4. Стійкість колоїдних розчинів. Коагуляція. Пептизація

Розрізняють два типи стійкості колоїдно-дисперсних систем: **седиментаційну** (або **кінетичну**) та **агрегативну**. Седиментаційна характеризує стійкість колоїдних частинок до осідання під дією сил тяжіння. Агрегативна стійкість – це здатність золю зберігати розмір частинок та їх індивідуальність з часом. Кінетична стійкість будь-якої дисперсної системи залежить від співвідношення інтенсивності теплового руху і сили земного тяжіння частинок, яка визначається їх масою. Для кількісної оцінки кінетичної стійкості дисперсних систем застосовують критерій $d(\ln n)/dh$, який характеризує відносну зміну концентрації частинок (n) по висоті (h)

$$-\frac{d(\ln n)}{dh} = \frac{Nmg(\rho - \rho_0)}{RT\rho}, \quad (8.2)$$

де m – маса частинки;

g – прискорення сили тяжіння;

ρ і ρ_0 – густина дисперсної фази та дисперсійного середовища відповідно.

З рівняння (8.2) виходить, що кінетична стійкість системи зростає зі зменшенням різниці густини дисперсної фази і дисперсійного середовища, а

також розмірів і маси частинок. Розподіл частинок по висоті в стаціонарному стані називають *седиментаційною рівновагою* системи.

Агрегативна стійкість золей зумовлена наявністю однойменних зарядів і гідратних оболонок у колоїдних частинок. На межі колоїдна частинка–середовище встановлюється два типи рівноваг:

- протиіони в колоїдній частинці \Leftrightarrow протиіони в середовищі,
- вода в колоїдній частинці \Leftrightarrow вода в середовищі.

Якщо в середовищі збільшується концентрація іонів, однакових за знаком заряду з протиіонами, то зростає їх число в складі гранули колоїдної частинки, а її заряд, величина ζ -потенціалу і, отже, число молекул води в гідратній оболонці, зменшуються. Таким чином, порушується стійкість колоїдної системи. За певних умов число протиіонів у колоїдній частинці може стати таким, що їх заряд повністю нейтралізує заряд потенціал-визначальних іонів, і колоїдна частинка виявиться електронейтральною. Такий стан колоїдної частинки називають *ізоелектричним*. Гідратна оболонка колоїдної частинки в ізоелектричному стані повністю зруйнована, і частинки при зіткненнях можуть злипатись та укрупнюватись. Процес укрупнення колоїдних частинок і викликані цим втрати агрегативної стійкості золю називають *коагуляцією*. Продуктами коагуляції є золь з укрупненими частинками, осад (коагулянт) або гель (коагель). Найбільше значення ζ -потенціалу, при якому процес коагуляції перебігає з помітною швидкістю, називають критичним. Критичний ζ -потенціал знаходиться в межах 25–30 мВ: якщо $\zeta > 30$ мВ, золі є стійкими, а при $\zeta < 30$ мВ вони коагулюють. Коагуляція призводить до втрати кінетичної стійкості системи, віддзеркаленням якої є осідання укрупнених частинок (утворення осаду) – *седиментація*.

Коагуляцію ліофобних золів викликають різні чинники, серед яких найбільш поширені: додавання електролітів у твердому або концентрованому вигляді; додавання дегідратуючих речовин (спиртів, ацетону); випарювання розчинника; підвищення температури; пропускання постійного електричного струму (електрокоагуляція). При цьому утворюються мілкокристалічні речовини.

Коагулюючу дію виявляють лише ті іони електроліту, знак заряду яких протилежний знаку заряду колоїдних частинок дисперсної системи (**правило Гарді**). Ці іони називають **іонами-коагуляторами**, а електроліт, до складу якого вони входять, – електролітом-коагулятором. Мінімальну концентрацію електроліту, що викликає в системі коагуляцію, називають **порогом коагуляції**, або критичною концентрацією $c_{кр}$

$$c_{кр} = V_e c / (V + V_e) = n / (V + V_e), \quad (8.3)$$

де V – об'єм колоїдного розчину;

V_e – об'єм розчину електроліту-коагулятора, додавання якого викликає у всьому об'ємі колоїдної системи швидку коагуляцію;

c і n – концентрація (моль/м³) і кількість речовини (моль) іонів-коагуляторів в електроліті-коагуляторі відповідно.

Поріг коагуляції залежить від умов коагуляції та заряду іона-коагулятора (z)

$$c_{кр} = k T^5 / z^6, \quad (8.4)$$

де k – коефіцієнт, що залежить від фізичних властивостей фаз системи.

Тобто, чим більший заряд має іон-коагулятор, тим нижче поріг коагуляції, а при однакових зарядах іонів-коагуляторів менший поріг коагуляції притаманний іону більшого розміру.

При додаванні великої кількості електроліту виникає явище перезарядки колоїдних частинок, і більшість колоїдних систем знов набувають стійкості та не коагулюють.

Для осадження ліофільних систем потрібні великі кількості електролітів або дегідратуючих речовин; коагуляцію у цьому випадку називають **висоленням**. При висоленні, випарюванні розчинника або під час довгого зберігання ліофільні золі переходять до особливого драглеподібного стану, який називають **гелем**. При цьому міцели не руйнуються, а лише зв'язуються між собою, утворюючи просторову комірку, всередині якої залишається вода. Золі переходять до гелей за певних умов: відповідній температурі, концентрації речовини, ступеню її гідратації. Процес переходу золю до гелю називають **драглеутворенням або желатинуванням**. Утворення гелю за рахунок по-

глинання розчинника сухою речовиною, яке супроводжується зростанням об'єму останнього, називають *набуханням*.

Процес, зворотний коагуляції, називають *пептизацією*. Викликати пептизацію можна промиванням коагулянту розчинником, а також дією пептизаторів (електролітів, неелектролітів, поверхнево-активних речовин, високомолекулярних сполук), причому пептизувати можна тільки свіжо приготовані осад. Під час пептизації частинки осаду набувають однойменних зарядів внаслідок адсорбції тих чи інших іонів з електроліту, зростає ζ -потенціал системи, і осад переходить до стану золю. Речовини, що сприяють пептизації осадів, називають *пептизаторами*. Наприклад, пептизацію осаду $\text{Fe}(\text{OH})_3$ можна ініціювати додаванням невеликої кількості розчину соляної кислоти, недостатньої для його розчинення, або ферум (III) хлориду, в якому кислота утворюється внаслідок гідролізу. У розчині з'являються зарядотвірні іони Fe^{3+} або FeO^+ , які адсорбуються на поверхні частинок $\text{Fe}(\text{OH})_3$, і таким чином осад пептизується.

Колоїдні системи широко розповсюджені у природі. Дисперсними є всі рідини у живих організмах: у крові, лімфі, спинномозковій рідині в колоїдному стані знаходяться фосфати, жири, ліпіди. До найбільш важливих гелей біологічного походження, утворених білками, фосфатидами та полісахаридами, відносяться ядро, оболонка клітин, мембрани, рослинні та тваринні волокна, скловидне тіло ока. Процеси в клітинах, живих мембранах, нервових волокнах відбуваються за законами колоїдної хімії. Коагуляція колоїдних систем кальцію фосфату та холестерину в крові призводять до утворення осадів на внутрішній поверхні кровоносних судів. Згортваність крові, злипання еритроцитів є процесами, аналогічними до коагуляції, а в основі розчинення тромбів лежить процес пептизації.

8.5. Дослідна частина

Реактиви:

- 25 %-й розчин феруму (III) хлориду;
- розчини натрію хлориду, натрію сульфату та натрію гідрофосфату концентрацією 0,1 моль/л;
- розчини хлоридної кислоти та натрію гідроксиду концентрацією 0,1 моль/л;
- 0,5 %-ві розчини желатина та крохмалю;
- розчини сульфатної кислоти концентрацією 2 % та натрію тіосульфату концентрацією 0,5 моль/л;
- концентрована хлоридна кислота та насичений розчин натрію силікату.

Дослід 1. Утворення золю феруму (III) гідроксиду.

У хімічний стакан налейте 40 мл дистильованої води та додайте з бюретки 2 мл розчину феруму (III) хлориду. Відзначте забарвлення отриманого розчину. Нагрійте розчин у пробірці до кипіння. Що спостерігається? Відзначте колір золю, що утворився. Як впливає температура на глибину перебігу процесу?

Складіть в молекулярній та іонній формах рівняння реакції гідролізу феруму (III) хлориду, що перебігає за даних умов з утворенням феруму (III) гідроксиду. Складіть формулу міцели золю $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Яким є заряд гранули?

Дослід 2. Коагуляція золю феруму (III) гідроксиду електролітами.

Налійте у три пробірки по 5–6 мл отриманого в досліді 1 золю феруму (III) гідроксиду. По краплях додайте з бюреток електроліти з молярною концентрацією еквіваленту 0,1 моль/л відповідно до табл.8.3.

Таблиця 8.3 – Результати дослідів

Номер пробірки	Електроліт-коагулянт	Кількість крапель до появи осаду	Висновки
1	NaCl		
2	Na_2SO_4		
3	Na_2HPO_4		

Полічіть число краплин електроліту-коагулятора, необхідних для зміни вигляду колоїдної системи (появи муті або осаду). Як впливає заряд іона-коагулянту на швидкість коагуляції? Який електроліт має найменший поріг коагуляції?

Дослід 3. Визначення інтервалу рН стійкості золю феруму (III) гідроксиду.

Налийте в дві пробірки по 3–5 мл золю, отриманого у досліді 1, та додайте розчин універсального індикатора. До однієї порції додайте по краплях розчин хлоридної кислоти, а до другої – розчин натрію гідроксиду тієї ж концентрації. Визначте рН, при якому золь розчиняється. А при якому рН він коагулює? Оцініть значення рН ізoeлектричної точки.

Дослід 4. Визначення знака заряду золю ферум (III) гідроксиду.

У хімічний стакан налейте 3–5 мл золю ферум (III) гідроксиду та занурте полоску фільтрувального паперу. Через 15–30 хв подивіться, чи піднімаються разом з водою колоїдні частинки. Яким є їх заряд?

У водному середовищі капіляри целюлози заряджуються негативно, а вода, що знаходиться в них – позитивно. Таким чином, якщо колоїдні частинки мають позитивний заряд, вони не піднімаються по волокнах целюлози, а осаджуються на папері біля поверхні розчину. Негативно заряджені частинки піднімаються по капілярах паперу разом з водою.

За іншою методикою краплю розчину наносять на фільтрувальний папір і спостерігають її розповсюдження по поверхні. Якщо колоїдні частинки заряджені негативно, вони пересуваються разом з водою і виникає велика пофарбована пляма. Позитивно заряджені частинки накопичуються в центрі паперу, де і виникає пофарбована зона, а вода розпливається набагато далі.

Дослід 5. Перезарядка частинок золю феруму (III) гідроксиду.

2 мл золю феруму (III) гідроксиду, частинки якого заряджені позитивно, влийте у розчин натрію гідроксиду. За цих умов відбуватиметься перезарядка колоїдних частинок. Визначте знак заряду їх гранул за методикою, що описана в досліді 4.

Напишіть формули міцел вихідного та перезарядженого золю.

Дослід 6. Захисна дія ліофільних колоїдів.

У дві пробірки налейте по 5–10 мл золю феруму (III) гідроксиду та додайте в одну пробірку 1–2 мл розчину желатину, а в другу – стільки ж розчину крохмалю. Розчини перемішайте. Кожну отриману суміш розлийте на три пробірки та повторіть дослід 2. Результати експерименту зведіть у таблицю. Зіставте захисну дію крохмалю та желатина.

Дослід 7. Взаємна коагуляція золів.

Отримайте золь силікатної кислоти, для чого налейте у пробірку 4–5 крапель концентрованої хлоридної кислоти та додайте 1–2 краплі розчину натрію силікату. Складіть формулу міцели, припустивши, що потенціалвизначальними є іони HSiO_3^- , що утворюються при гідролізі натрію силікату. Як заряджені колоїдні частинки золю? Додайте до нього золь феруму (III) гідроксиду. Спостерігайте та поясніть явища, що відбуваються в реакційній суміші.

Дослід 8. Отримання золю сірки.

У пробірку налейте 3 мл сульфатної кислоти і додати такий же об'єм розчину $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Відзначте зміну забарвлення розчину після утворення золю сірки. Складіть рівняння даної окисно-відновної реакції. Яка речовина є стабілізатором отриманого золю? Через деякий час спостерігайте коагуляцію та седиментацію отриманого золю. Розділіть осад на дві пробірки. Додайте в одну з них розчин сульфатної кислоти, а в другу – розчин натрію тіосульфату, спостерігайте явище пептизації. Якими ознаками воно характеризується?

Дослід 9. Отримання гідрозолю берлінської лазурі методом пептизації.

У пробірку налейте приблизно 1 мл розчину феруму (III) хлориду концентрацією 0,05 моль/л та 1 мл насиченого розчину калію гексаціаноферату (II). Осад, що утворився, відфільтруйте та промийте на фільтрі дистильованою водою до видалення надлишку $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

До промитого осаду берлінської лазурі, що остався на фільтрі, додайте 2–3 мл розчину оксалатної кислоти; фільтрат зберіть у пробірку. Спостерігайте, чи утворюється конус Фарадея-Тиндаля при пропусканні променя світла через колоїдний розчин.

8.6. Питання та вправи для контролю

1. Золь AgI отриманий змішуванням 20 мл розчину KI з молярною концентрацією еквіваленту 0,1 моль/л і 28 мл розчину AgNO_3 з молярною концентрацією еквіваленту 0,005 моль/л. Складіть формулу міцели отриманого золю і визначте напрямок руху гранул під час електрофорезу.

2. Свіжоосаджений $\text{Al}(\text{OH})_3$ пептизується незначною кількістю HCl , недостатньою для розчинення осаду. Складіть формулу міцели алюмінію гідроксиду, якщо відомо, що під час електрофорезу гранула переміщується до катода.

3. Золь BaSO_4 отриманий при змішуванні рівних об'ємів барію нітрату та сульфатної кислоти. Складіть формулу міцели барію сульфату і встановіть, концентрація якого з вихідних електролітів була вищою, якщо при електрофорезі гранула переміщується до анода.

4. До розчину натрію хлориду об'ємом 20 мл з масовою часткою розчиненої речовини 0,029 % додали розчин аргентум нітрату об'ємом 200 мл з молярною концентрацією еквіваленту 0,001 моль/л. Для коагуляції отриманого золю використали електроліти: NaBr , BaCl_2 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, AlCl_3 . Який з цих електролітів має найменший поріг коагуляції ?

5. Який об'єм розчину барію хлориду з молярною концентрацією еквіваленту $c(1/2\text{BaCl}_2)=2 \cdot 10^{-3}$ моль/л необхідно додати до розчину алюмінію сульфату об'ємом 0,03 л з молярною концентрацією еквіваленту $c(1/6\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3)=6 \cdot 10^{-4}$ моль/л, щоб отримати позитивні частинки золю барію сульфату? Складіть формулу міцели.

6. Поріг коагуляції розчину калію нітрату для золю алюмінію гідроксиду, гранули якого мають позитивний заряд, дорівнює 60 ммоль/л. Визначте поріг коагуляції $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ для цього золю.

7. Три пробірки містять по 0,01 л золю аргентуму хлориду. Для коагуляції золю у першу пробірку додали розчин натрію нітрату об'ємом 0,002 л з молярною концентрацією еквіваленту $c(\text{NaNO}_3) = 1$ моль/л, в другу – кальцію нітрату об'ємом 0,012 л з молярною концентрацією еквіваленту $c(1/2\text{Ca}(\text{NO}_3)_2) = 0,01$ моль/л, в третю – алюмінію нітрату об'ємом 0,007 л з молярною концентрацією еквіваленту $c(1/3\text{Al}(\text{NO}_3)_3) = 0,001$ моль/л. Визначте знак заряду колоїдних частинок та порогові коагуляції електролітів.

8. При додаванні надлишку речовини B (табл. 8.4) до розведеного розчину речовини A утворюється гідрозоль речовини C . Складіть формулу міцели, вкажіть знак заряду колоїдних частинок золю та напрямок їх руху в електричному полі. Який з коагуляторів є найбільш економічним (має найменший поріг коагуляції) ?

Таблиця 8.4 – Варіанти завдань

№	A	B	C	Коагулятор
1	NaI	AgNO ₃	AgI	KCl, Zn(CH ₃ COO) ₂ , AlCl ₃
2	MgCl ₂	NaOH	Mg(OH) ₂	NaF, Na ₃ PO ₄ , K ₂ SO ₄
3	NH ₄ CNS	AgNO ₃	AgCNS	Ca(NO ₃) ₂ , Cr(NO ₃) ₃ , Na ₂ SO ₄
4	CaCl ₂	H ₂ SO ₄	CaSO ₄	NaCl, CH ₃ COONa, Na ₃ PO ₄ ,
5	BaCl ₂	Na ₂ SO ₄	BaSO ₄	NH ₄ Cl, Na ₃ PO ₄ , Na ₄ P ₂ O ₇
6	NH ₄ OH	BeCl ₂	Be(OH) ₂	ZnCl ₂ , AlCl ₃ , K ₂ Cr ₂ O ₇
7	Na ₂ SiO ₃	HCl	H ₂ SiO ₃	CrCl ₃ , NH ₄ Cl, CuSO ₄
8	AlCl ₃	NaOH	Al(OH) ₃	Na ₂ SO ₄ , KNO ₃ , (NH ₄) ₃ PO ₄
9	CrCl ₃	NH ₄ OH	Cr(OH) ₃	Na ₂ SO ₄ , Na ₂ H ₂ P ₂ O ₇ , KCl
10	NaOH	ZnCl ₂	Zn(OH) ₂	Ba(NO ₃) ₂ , KCl, Al ₂ (SO ₄) ₃
11	ZnCl ₂	(NH ₄) ₂ S	ZnS	(NH ₄) ₂ SO ₄ , NaCl, Ca(NO ₃) ₂
12	MnCl ₂	(NH ₄) ₂ S	MnS	BaBr ₂ , K ₂ SO ₄ , NaH ₂ PO ₄
13	FeCl ₃	NaOH	Fe(OH) ₃	Na ₃ PO ₄ , Na ₂ SO ₄ , MgCl ₂
14	K ₂ SO ₄	Ba(CH ₃ COO) ₂	BaSO ₄	NH ₄ NO ₃ , ZnSO ₄ , Fe(NO ₃) ₃
15	(NH ₄) ₂ S	CoCl ₂	CoS	Al(NO ₃) ₃ , CuCl ₂ , K ₂ SO ₄
16	NiCl ₂	(NH ₄) ₂ S	NiS	NH ₄ Cl, Na ₂ SO ₄ , Ca(CH ₃ COO) ₂
17	(NH ₄) ₂ S	SnCl ₂	SnS	Fe ₂ (SO ₄) ₃ , SrCl ₂ , KCl
18	CdCl ₂	H ₂ S	CdS	CH ₃ COONa, (NH ₄) ₂ SO ₄ , Na ₄ P ₂ O ₇
19	AgNO ₃	HCl	AgCl	Al(NO ₃) ₃ , Na ₃ PO ₃ , K ₂ SO ₄
20	KI	AgNO ₃	AgI	NaF, Ca(NO ₃) ₂ , K ₂ SO ₄
21	Hg ₂ (NO ₃) ₂	KI	Hg ₂ I ₂	Al(NO ₃) ₃ , NaNO ₃ , Zn(CH ₃ COO) ₂
22	K ₂ CrO ₄	AgNO ₃	Ag ₂ CrO ₄	Zn(NO ₃) ₂ , NH ₄ H ₂ PO ₄ , CH ₃ COONa
23	Pb(NO ₃) ₂	HCl	PbCl ₂	KNO ₃ , (NH ₄) ₃ PO ₄ , CH ₃ COONa
24	KI	Pb(NO ₃) ₂	PbI ₂	Ca(OH) ₂ , AlBr ₃ , Cr(NO ₃) ₃



Рисунок 9.1 – Забарвлення універсального індикатора у середовищах з різним рН

9.1. Кількісні характеристики буферних систем

Показник рН середовища відіграє дуже важливу роль у хімічних і біохімічних процесах та обов'язково враховується при проведенні досліджень і розробці нових технологій у медицині, мікробіології, приладобудуванні, сільському господарстві, ґрунтознавстві тощо. Величина рН рідин та тканин в організмі людини, за виключенням чистого шлункового соку, варіюється у межах слабо кислотне – слабо лужне середовище, та дещо відрізняється від кислотності харчових продуктів та зовнішніх водних середовищ (табл. 9.1).

Активність ферментів, що каталізують усі метаболічні процеси в живому організмі, залежить від рН середовища, а оптимальні значення рН дії кожного ферменту відповідають дуже вузькому інтервалу (табл. 9.2). Отже життєдіяльність організмів відбувається лише за умови незначних коливань показника рН, який і зумовлює нормальний перебіг складних біохімічних процесів.

Значення рН підтримується спеціальними буферними системами. *Буферною системою* або просто *буфером* називають розчин, рН якого залишається з відомою точністю сталою величиною при додаванні *невеликої* кількості кислоти

або основи. Класичні буферні системи складаються зі слабого електроліту (кислоти або основи) та його солі, яка є сильним електролітом.

Таблиця 9.1 – Значення рН різних систем, рідин та тканин

Система	рН	Система	рН
<i>Рідини та тканини організму</i>		<i>Інші системи</i>	
Сироватка крові	7,35–7,45	Дистильована вода у контакті з повітрям	5,5
Спинномозкова рідина	7,35–7,45	Водопровідна вода	7,5
Водяниста волога ока	7,4	Морська вода	8,0
Слина	6,35–6,85	Торф'яна вода	4,0
Чистий шлунковий сік	0,9	Оцет	3,0
Сік підшлункової залози	7,5–8,0	Апельсиновий сік	2,6–4,4
Вміст тонкого кишечника	7,0–8,0	Сік грейпфрута	3,2
Жовч у протоках	7,4–8,5	Томатний сік	4,3
Жовч у міхурі	5,4–6,9	Білок яйця (свіжий)	8,0
Сеча	4,8–7,5	Кава чорна	5,4
Кал	7,0–7,5	<i>Фрукти та овочі</i>	
Сльозова рідина	7,4	Щавель	3,7
Молоко	6,6–6,9	Редька	5,3
Шкіра	6,2–7,5	Картопля рожева	5,9
Печінка (внутрішньоклітинна рідина): купферові клітини	6,4–6,5	Бруква столова	6,3
		Морква "каротель"	6,7
клітини по периферії	7,1–7,4	Огірок	6,9
клітини у центрі	6,7–6,9	Яблуко (антонівка, ранет)	2,5–4,6

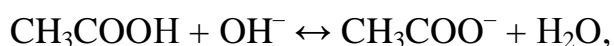
Розглянемо механізм дії буферної системи на прикладах ацетатної та аміачної буферних сумішей. До складу *ацетатного буферу* входить ацетатна кислота та її сіль – натрію ацетат – сильний електроліт, який практично повністю дисоціює



Ацетатна кислота є слабким електролітом, ступінь дисоціації якого при наявності вільних ацетат-іонів зменшується



тому в буферному розчині ацетатна кислота перебуває переважно у молекулярній формі. Якщо до такого розчину додати сильну кислоту, наприклад хлоридну, гідроген-іони будуть утворювати з вільними ацетат-іонами слабку ацетатну кислоту, тобто рівновага реакції (9.2) буде зміщатися вліво, внаслідок чого величина рН середовища практично не змінюватиметься. При додаванні ж до означеного буферу розчину натрію гідроксиду буде відбуватись взаємодія з недисоційованими молекулами кислоти



а рН середовища знов залишатиметься сталою величиною.

Таблиця 9.2 – Оптимальні значення рН ферментів

Фермент	Інтервал рН	Фермент	Інтервал рН
Пепсин	1,5–2,5	Каталаза	6,8–7,0
Катепсин В	4,5–5,0	Уреаза	7,0–7,2
Амілаза (з солоду)	4,9–5,2	Ліпаза панкреатична	7,0–8,5
Сахараза кишечна	5,6–6,2	Трипсин	7,5–8,5
Амілаза слини	6,8–7,0	Аргіназа	9,5–10,0

У загальному випадку величину рН буферної системи, що складається зі слабкої кислоти (НА) та її солі (МА), розраховують за рівнянням Гендерсона–Хасельбалча

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{HA}} + \lg \frac{c_{\text{MA}}}{c_{\text{HA}}}, \quad (9.3)$$

з урахуванням $\text{p}K_{\text{HA}} = -\lg K_{\text{HA}}$, де c_{MA} і c_{HA} – молярні концентрації солі і кислоти відповідно, моль/л; K_{HA} – константа дисоціації слабкої кислоти.

Для забезпечення сталого значення рН середовища, як видно з (9.3) необхідно підвищувати концентрації компонентів буферної суміші та наближати їх співвідношення до 1, а також використовувати слабкі електроліти з меншими величинами констант дисоціації.

Додавання кислоти або лугу до буферної суміші порушує співвідношення сіль / кислота, яке визначає величину водневого показника. Розраху-

нок рН кислотної буферної системи після додавання сильної кислоти здійснюють за співвідношенням

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{HA}} + \lg \frac{y - x}{y + x}, \quad (9.4)$$

а після додавання лугу

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{HA}} + \lg \frac{y + x}{y - x}, \quad (9.5)$$

де y – кількість речовини слабкої кислоти та її солі у буферній системі, моль;
 x – кількість речовини доданої сильної кислоти, моль.

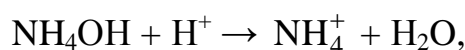
Аміачний буфер – це суміш амонію гідроксиду (слабка основа) та амонію хлориду (сильний електроліт), який необоротно дисоціює



в той час, коли ступінь дисоціації амонію гідроксиду зменшується у присутності вільних іонів NH_4^+



При додаванні до аміачного буферу сильної кислоти гідроген-іони останньої будуть взаємодіяти з NH_4OH



а при додаванні лугу іони OH^- останнього будуть зв'язуватися з вільними NH_4^+ , тобто рівновага реакції (9.6) буде зміщатися вліво, внаслідок чого в обох випадках рН середовища практично не змінюватиметься.

Величину рН буферної системи, утвореної слабкою основою (MOH) та її сіллю (MA), визначають як

$$\text{pH} = 14 - (\text{p}K_{\text{MOH}} + \lg \frac{c_{\text{MA}}}{c_{\text{MOH}}}) \quad (9.7)$$

з урахуванням $\text{p}K_{\text{MOH}} = -\lg K_{\text{MOH}}$, де c_{MOH} – молярна концентрація основи, моль/л; K_{MOH} – константа дисоціації основи.

Розрахунок рН основної буферної системи після додавання сильної кислоти здійснюють за співвідношенням

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{MOH}} + \lg \frac{y + x}{y - x}, \quad (9.8)$$

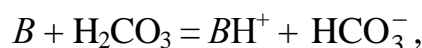
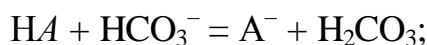
а після додавання лугу

$$\text{pH} = \text{p}K_{\text{мон}} + \lg \frac{y - x}{y + x}, \quad (9.9)$$

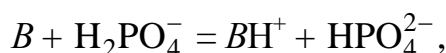
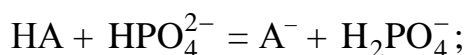
де y – кількість речовини слабкої основи та її солі у буферній системі, моль;

x – кількість речовини доданої сильної кислоти або лугу, моль.

Показник pH більшості внутрішньоклітинних рідин варіюється в інтервалі 6,8–7,8 та підтримується завдяки присутності різних буферних систем. Так pH плазми крові підтримується на рівні 7,4 в основному карбонатними $\text{HCO}_3^-/\text{H}_2\text{CO}_3$ і фосфатними $\text{HPO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{PO}_4^-$ буферними системами, компоненти яких реагують з кислотами (HA) і основами (B) таким чином



або



а також різними плазматичними білками. Останні є поліамінокислотами (слабкими амфолітами), що взаємодіють як з кислотами, так і лугами, і тому виявляють буферні властивості. Сильно спрощуючи реальну ситуацію, цю систему можна подати як пару М–білок / Н–білок, де М – катіон металу, причому більшість катіонів у плазмі представлена Na^+ , і значно менше – K^+ , Ca^{2+} і Mg^{2+} .

Буфер, утворений гідрокарбонатом і карбонатною кислотою, відіграє головну роль у регуляції транспорту кисню і карбону (IV) оксиду в крові. В еритроцитах буферними системами є гемоглобін і також $\text{HCO}_3^-/\text{H}_2\text{CO}_3$, які підтримують pH на рівні 7,25 за рахунок селективної проникності мембрани еритроцитів для HCO_3^- , OH^- та Cl^- .

Ефективність роботи буферної системи кількісно характеризують буферною ємністю β , вперше введеною Слайком у 1922 р. **Буферну ємність** визначають як кількість кислоти або лугу, які треба ввести до розчину об'ємом 1 л, щоб змінити величину pH на одиницю

$$\beta = \pm \frac{dn}{d|\text{pH}|}, \quad (9.10)$$

де dn – зміна кількості речовини лугу або сильної кислоти. Знак "плюс" відповідає додаванню лугу, а "мінус" – кислоти, оскільки у першому випадку величина pH зростає, а у другому – знижується.

Буферна ємність кислот та основ залежить від константи їх дисоціації K_d

$$\beta = 2,3 \frac{K_d c c_{H^+}}{(K_d + c_{H^+})^2}, \quad (9.11)$$

де c і c_{H^+} – концентрації кислоти та вільних гідроген-іонів відповідно.

Таблиця 2.3 – pH деяких буферних систем

Буфер		Інтервал pH
Склад	Назва	
CH_3COONa/CH_3COOH	Ацетатний	3,8–5,8
Na_2HPO_4/KH_2PO_4	Фосфатний	6,8–8,2
NH_4Cl/NH_4OH	Аміачний	8,2–10,2
$Na_2CO_3/NaHCO_3$	Карбонатний	9,3–11,3

На практиці буферну ємність розчину розраховують за результатами вимірювань із співвідношення

$$\beta = \frac{c_e V_e}{V |pH_0 - pH_1|}, \quad (9.12)$$

де c_e – молярна концентрація еквіваленту сильного електроліту (кислоти або лугу), моль/л; V і V_e – об'єми буферного розчину і доданого сильного електроліту відповідно, л; pH_0 та pH_1 – початкове та кінцеве значення pH розчину.

Теоретичні значення буферної ємності буферних систем за кислотою і лугом визначають за рівнянням

$$\beta = 2,303 c \frac{a}{(a + 1)^2}, \quad (9.13)$$

де a – співвідношення компонентів суміші, причому для кислотної буфер-

ної системи $a = \frac{c_{MA}}{c_{HA}}$, а для основної $a = \frac{c_{MA}}{c_{MOH}}$;

c – сумарна концентрація компонентів суміші, яка визначається як $c = c_{\text{МА}} + c_{\text{НА}}$ та $c = c_{\text{МА}} + c_{\text{МОН}}$ відповідно.

9.2 Дослідна частина

Реактиви:

- розчини ацетатної кислоти, натрію ацетату, амонію гідроксиду та амонію хлориду концентраціями по 0,1 моль/л;
- розчини хлоридної кислоти та натрію гідроксиду концентраціями по 0,25 моль/л;
- розчини боратної кислоти та натрію тетраборату, хлоридної кислоти та калію хлориду з молярними концентраціями еквіваленту 0,1 моль/л.

Дослід 1. Визначення буферних властивостей розчинів електролітів.

У чотири ретельно вимиті пробірки налейте по 3 мл розчинів, запропонованих у табл. 9.4, додайте до них по 2–3 краплі універсального індикатору. Спостерігайте забарвлення розчинів та визначте величину рН кожного з них.

Таблиця 9.4 – Результати дослідів

Варіант 1				Варіант 2			
Розчин	рН	$\Delta\text{рН}$	V_{NaOH} , мл	Розчин	рН	$\Delta\text{рН}$	V_{HCl} , мл
H ₂ O				H ₂ O			
CH ₃ COOH				NH ₄ OH			
CH ₃ COONa				NH ₄ Cl			
CH ₃ COOH, CH ₃ COONa				NH ₄ OH, NH ₄ Cl			

У пробірку з водою по краплях додавайте розчин кислоти або лугу відповідно до завдання табл. 9.4 та визначте, скільки крапель витрачено на зсув величини рН, наприклад на одиницю. Об'єм цього розчину (V) розраховують, припустивши, що об'єм однієї краплі становить 0,03 мл.

Аналогічні дослідів виконайте з іншими розчинами та поясніть причину розбіжностей в їх поведінці. Напишіть рівняння відповідних реакцій та за принципом Ле-Шательє поясніть зсув іонної рівноваги в розчинах. Аналізуючи результати дослідів, зробіть висновки щодо буферних властивостей розчинів.

Дослід 2. Вплив розведення на буферні властивості розчинів.

2.1. В мірному циліндрі приготуйте 6 мл аміачної буферної суміші, узявши компоненти в співвідношенні 1 : 1. Додайте у циліндр 6 мл дистильованої води. Якої концентрації набули компоненти суміші після розведення? Налийте по 3 мл розведеної суміші у 2 пробірки, додайте до кожної по 2...3 краплі універсального індикатору, визначте рН суміші та порівняйте цю величину з результатом попереднього досліду. Додавайте до першої пробірки по краплях розчин хлоридної кислоти до зміни рН на одиницю, а другу залиште для порівняння.

2.2. До суміші, що залишилась у циліндрі, додайте ще 6 мл дистильованої води. Якої концентрації після цього розведення набули компоненти суміші? Повторіть досліди за п.2.1 з отриманим розчином.

2.3. Аналогічно до 2.1 і 2.2 проаналізуйте вплив розведення на властивості ацетатної буферної суміші при додаванні розчину NaOH.

Запропонуйте форму таблиці для оформлення результатів дослідів.

Дослід 3. Вплив константи дисоціації електроліту на буферні властивості.

Налийте у три пробірки по 3 мл сумішей з однаковим співвідношенням компонентів:

- $\text{HCl} + \text{KCl}$;
- $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$, $K_d(\text{CH}_3\text{COOH})=1,7 \cdot 10^{-5}$;
- $\text{H}_3\text{BO}_3 + \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$, $K_d(\text{H}_3\text{BO}_3)=1 \cdot 10^{-10}$.

Визначте рН сумішей із застосуванням універсального індикатора. Додавайте по краплях в кожну з пробірок розчин NaOH до зміни рН на 1.

Запропонуйте форму таблиці для оформлення результатів дослідів. Порівняйте поведінку сумішей та зробіть висновки щодо впливу константи дисоціації слабкої кислоти на буферні властивості систем.

Дослід 4. Вплив співвідношення концентрацій компонентів на буферну ємність розчину.

Приготуйте у склянках по 20 мл буферних розчинів (ацетатного або аміачного) з наведеним у табл. 9.5 співвідношенням компонентів (А) та виміряйте рН сумішей з використанням рН-метра. Додайте у кожну склянку по 10 крапель електроліту згідно з табл. 9.5, після чого знову проконтролюйте рН.

Визначте буферну ємність розчину (β) за рівнянням (9.10).

Таблиця 9.5 – Результати дослідів

Буферний розчин	А	pH_0	HCl ($c = 0,25$ моль/л)			NaOH ($c = 0,25$ моль/л)		
			V, мл	pH_1	β	V, мл	pH_1	β
$\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COONa}$	$\frac{1}{10}$							
$\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COONa}$	$\frac{1}{5}$							
$\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COONa}$	$\frac{1}{1}$							
$\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COONa}$	$\frac{5}{1}$							
$\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COONa}$	$\frac{10}{1}$							
$\text{NH}_4\text{OH}/\text{NH}_4\text{Cl}$	$\frac{1}{10}$							
$\text{NH}_4\text{OH}/\text{NH}_4\text{Cl}$	$\frac{1}{5}$							
$\text{NH}_4\text{OH}/\text{NH}_4\text{Cl}$	$\frac{1}{1}$							
$\text{NH}_4\text{OH}/\text{NH}_4\text{Cl}$	$\frac{5}{1}$							
$\text{NH}_4\text{OH}/\text{NH}_4\text{Cl}$	$\frac{10}{1}$							

Визначте теоретичні значення pH буферних розчинів із застосуванням співвідношень (9.3, 9.8) та їх буферної ємності за кислотою або лугом, користуючись (9.13). Проаналізуйте графічну залежність буферної ємності системи від співвідношення її компонентів та зробіть відповідні висновки.

9.3. Питання та вправи для контролю

1. Серед наведених систем виберіть ті, що мають буферні властивості:

- $\text{HNO}_3, \text{NH}_4\text{NO}_3$;
- $\text{H}_2\text{CO}_3, \text{KHCO}_3$;
- $\text{H}_2\text{CO}_3, (\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$;
- $\text{NH}_4\text{OH}, \text{NH}_4\text{HSO}_3$;

Відповідь обґрунтуйте.

2. Визначте рН буферного розчину, що утворений змішуванням розчинів:

- амонію хлориду $c(\text{NH}_4\text{Cl}) = 0,1$ моль/л об'ємом 300 мл і амонію гідроксиду $c(\text{NH}_4\text{OH}) = 0,2$ моль/л об'ємом 150 мл;
- натрію ацетату $c(\text{CH}_3\text{COONa}) = 0,2$ моль/л об'ємом 250 мл і ацетатної кислоти $c(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0,1$ моль/л об'ємом 150 мл.

Як зміниться рН кожного з розчинів при додаванні до них розчину натрію гідроксиду з $c(\text{NaOH}) = 0,1$ моль/л об'ємом 6 мл?

3. До крові об'ємом 100 мл для зміни рН з 7,36 до 7,00 необхідно додати розчин хлоридної кислоти з $c(\text{HCl}) = 0,05$ моль/л об'ємом 36 мл. Якою є буферна ємність крові за кислотою?

4. До крові об'ємом 100 мл додали розчин натрію гідроксиду з $c(\text{NaOH}) = 0,1$ моль/л об'ємом 14 мл, при цьому рН змінилося з 7,36 до 9,36. Якою є буферна ємність крові за лугом?

5. Який з двох ацетатних буферів, що мають рН 4,2 та 5,2 відповідно, більш стійкий до додавання кислоти, а який – луку?

6. Фосфатні буферні системи складаються з розчинів Na_2HPO_4 і NaH_2PO_4 однакової молярної концентрації 0,02 моль/л, що взяті у об'ємах:

- Na_2HPO_4 – 10 мл і NaH_2PO_4 – 20 мл;
- Na_2HPO_4 – 20 мл і NaH_2PO_4 – 30 мл;
- Na_2HPO_4 – 40 мл і NaH_2PO_4 – 40 мл.

Який з розчинів має більше значення буферної ємності?

7. Виходячи з даних табл. 9.6, визначте:

- величину рН буферної суміші, компоненти якої узяті об'ємами по 100 мл;
- буферну ємність суміші у початковому стані та після додавання речовини B об'ємом 10 мл і концентрацією c_b ;
- порівняйте стійкість буферу до кислоти та луку.

Таблиця 9.6 – Варіанти завдань

№	Буфер	c , моль/л	B	c_B , моль/л	№	Буфер	c , моль/л	B	c_B , моль/л
1	$\frac{\text{CH}_3\text{COOH}}{\text{CH}_3\text{COONa}}$	$\frac{1,0}{1,0}$	NaOH	0,8	13	$\frac{\text{NH}_4\text{OH}}{\text{NH}_4\text{Cl}}$	$\frac{0,8}{1,0}$	HCl	0,6
2	$\frac{\text{CH}_3\text{COOH}}{\text{CH}_3\text{COOK}}$	$\frac{0,5}{0,5}$	KOH	0,4	14	$\frac{\text{HCOOH}}{\text{HCOONa}}$	$\frac{1,0}{1,0}$	NaOH	0,7
3	$\frac{\text{NH}_4\text{OH}}{\text{NH}_4\text{Cl}}$	$\frac{1,0}{1,0}$	HCl	0,8	15	$\frac{\text{CH}_3\text{COOH}}{\text{CH}_3\text{COOK}}$	$\frac{0,5}{0,5}$	KOH	0,3
4	$\frac{\text{NH}_4\text{OH}}{\text{NH}_4\text{Br}}$	$\frac{0,5}{0,5}$	NaOH	0,3	16	$\frac{\text{Na}_2\text{HPO}_4}{\text{KH}_2\text{PO}_4}$	$\frac{0,07}{0,07}$	HCl	0,02
5	$\frac{\text{NH}_4\text{OH}}{\text{NH}_4\text{NO}_3}$	$\frac{1,0}{1,0}$	HNO ₃	0,5	17	$\frac{\text{HCOOH}}{\text{HCOOK}}$	$\frac{0,8}{0,8}$	KOH	0,4
6	$\frac{\text{Na}_2\text{HPO}_4}{\text{KH}_2\text{PO}_4}$	$\frac{0,07}{0,07}$	KOH	0,01	18	$\frac{\text{CH}_3\text{COOH}}{\text{CH}_3\text{COOLi}}$	$\frac{0,8}{0,8}$	LiOH	0,6
7	$\frac{\text{CH}_3\text{COOH}}{\text{CH}_3\text{COONa}}$	$\frac{0,9}{0,45}$	NaOH	0,2	19	$\frac{\text{NaHCO}_3}{\text{Na}_2\text{CO}_3}$	$\frac{1,0}{1,0}$	HCl	0,4
8	$\frac{\text{NH}_4\text{OH}}{\text{NH}_4\text{Cl}}$	$\frac{0,8}{0,6}$	HCl	0,1	20	$\frac{\text{NH}_4\text{OH}}{\text{NH}_4\text{NO}_3}$	$\frac{0,9}{0,5}$	HNO ₃	0,2
9	$\frac{\text{NaHCO}_3}{\text{Na}_2\text{CO}_3}$	$\frac{0,8}{0,8}$	NaOH	0,3	21	$\frac{\text{CH}_3\text{COOH}}{\text{CH}_3\text{COONa}}$	$\frac{0,75}{1,5}$	HBr	0,1
10	$\frac{\text{CH}_3\text{COOH}}{\text{CH}_3\text{COOK}}$	$\frac{1,5}{1,0}$	HCl	0,7	22	$\frac{\text{NH}_4\text{OH}}{\text{NH}_4\text{Br}}$	$\frac{2,0}{2,0}$	NaOH	0,5
11	$\frac{\text{NH}_4\text{OH}}{\text{NH}_4\text{Br}}$	$\frac{1,0}{1,5}$	HBr	0,4	23	$\frac{\text{Na}_2\text{HPO}_4}{\text{KH}_2\text{PO}_4}$	$\frac{0,07}{0,07}$	KOH	0,03
12	$\frac{\text{CH}_3\text{COOH}}{\text{CH}_3\text{COOLi}}$	$\frac{0,8}{1,6}$	LiOH	0,5	24	$\frac{\text{NaHCO}_3}{\text{Na}_2\text{CO}_3}$	$\frac{1,2}{1,0}$	HCl	0,4

РОЗДІЛ 10

ВУГЛЕВОДИ

10.1. Будова та властивості вуглеводів

Вуглеводи – найбільш поширені в природі біоорганічні речовини – складають основну масу рослин (близько 75–85 % у перерахунку на суху масу) та більшу частину раціону людини і є основним джерелом енергії, забезпечуючи приблизно дві третини енергетичних витрат людини на добу. Протягом дня людина в середньому споживає 110–130 г білків, близько 80–100 г жирів і 450–500 г вуглеводів. Звичайно, відхилення від середніх величин залежить від умов праці та побуту, віку, клімату тощо.

Велику роль вуглеводи відіграють у діяльності деяких важливих органів. Так, функції головного мозку приблизно на 80–85 % забезпечуються енергією за рахунок окиснення глюкози. Високомолекулярний полісахарид глікоген і глюкоза присутні в скелетних і гладких м'язах, печінці, нирках, серці, легенях та деяких інших органах. Вуглеводи (пентози) входять до складу нуклеотидів, коферментів і нуклеїнових кислот (приблизно 40 % молярної маси). Від особливостей структури вуглеводів залежать фізико-хімічні й біологічні особливості ДНК та РНК. Пентози є компонентами АТФ, УТФ, ГТФ, ЦТФ, ТТФ, в яких резервується енергія обміну речовин, що використовується для забезпечення функцій організму та різних біохімічних процесів, зокрема процесів біосинтезу.

Основні біологічні *функції вуглеводів*:

- **енергетична** – при їх окисненні вивільнюється енергія;
- **метаболічна** – з вуглеводів в організмі можуть синтезуватися сполуки інших класів, зокрема ліпіди і деякі амінокислоти;
- **структурна** – вуглеводи входять до складу структурно-

функціональних компонентів клітини – *глікопротеїнів* та *гліколіпідів*;

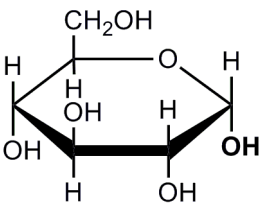
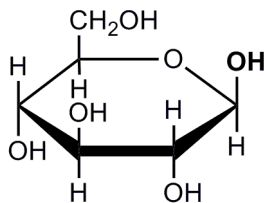
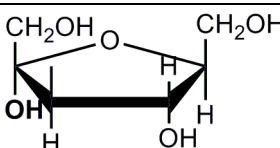
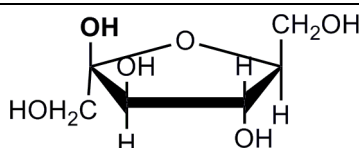
- **гідроосмотична** – зв’язують (наприклад, гіалуронова кислота) міжклітинну воду і катіони, регулюють міжклітинний осмотичний тиск;
- **кофакторна** – виконують роль кофакторів ферментів;
- **опорна** – входять до складу кісткової тканини.

Вуглеводи поділяють на групи залежно від кількості моносахаридів, які входять до їх складу (табл. 10.1):

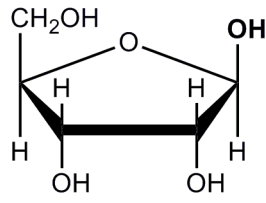
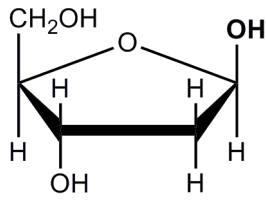
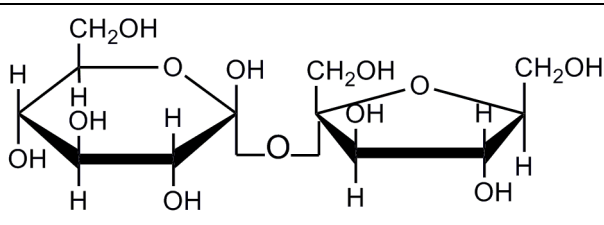
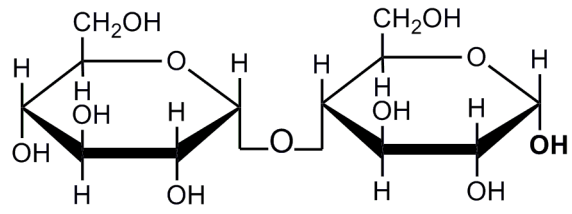
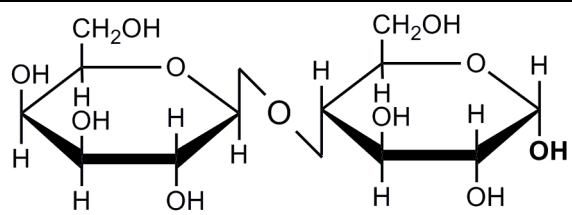
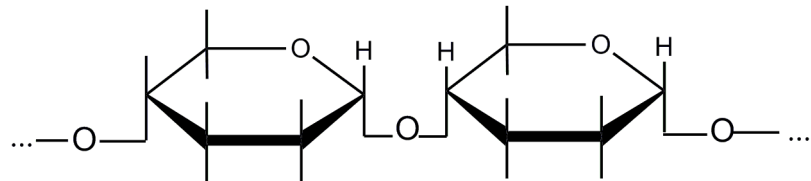
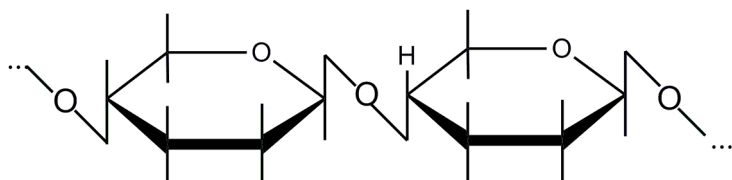
- **моносахариди** – це поліоксіальдегіди або поліоксикетони загальною формулою $(\text{CH}_2\text{O})_n$, які можуть існувати як в альдегідній (альдози) або кетонній (кетози), так і в циклічній (напівацетальній) формах; до них відносять *пентози* ($n = 5$) – рибоза, дезоксірибоза, арабіноза та *гексози* ($n = 6$) – глюкоза, фруктоза;
- **дисахариди** (лактоза, сахароза, мальтоза) складаються з двох однакових або різних моносахаридів;
- **олігосахариди** – містять до 10 моносахаридів;
- **полісахариди** (целюлоза, крохмаль) – включають більш 10 мономерів.

Моносахариди в реакціях проявляють властивості як альдегідів (кетонів), так і багатоатомних спиртів, тобто вони здатні відновлюватися та окиснюватися, утворювати етери зі спиртами та естери з кислотами.

Таблиця 10.1 – Будова деяких вуглеводів

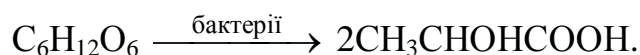
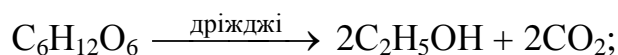
Назва	Будова молекули (циклічні форми)	
Моносахариди:		
Гексози		
Глюкоза* $C_6H_{12}O_6$	α -форма	β -форма
		
Фруктоза $C_6H_{12}O_6$		

Продовження таблиці 10.1

Пентози	
Рибоза $C_5H_{10}O_5$	Дезоксирибоза $C_5H_{10}O_4$
	
Дисахариди:	
Сахароза $C_{12}H_{22}O_{11}$	
Мальтоза $C_{12}H_{22}O_{11}$	
Лактоза $C_{12}H_{22}O_{11}$	
Полісахариди:	
Крохмаль $(C_6H_{10}O_5)_n$	
Целюлоза $(C_6H_{10}O_5)_n$	

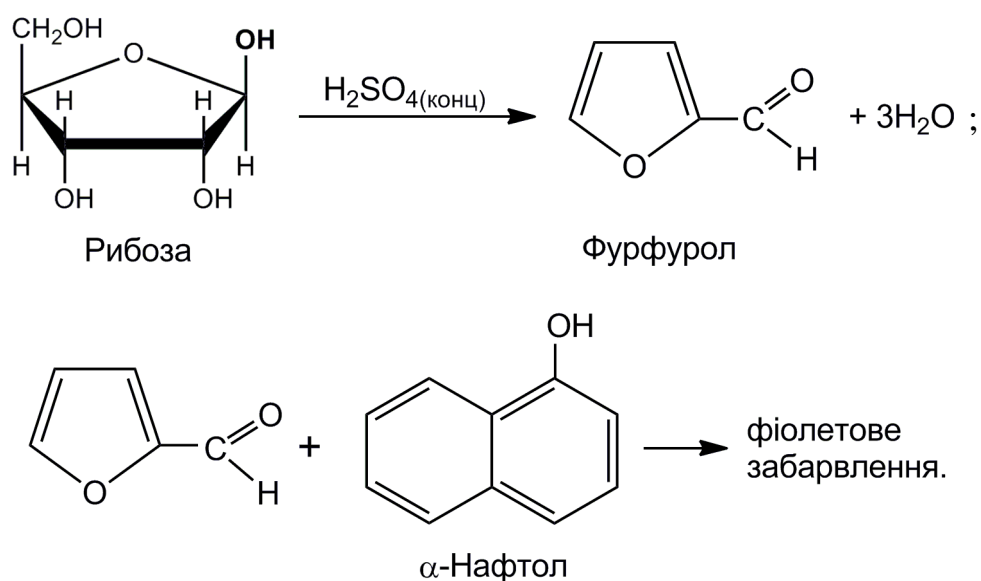
* В формулах виділено вільний напівацетальний гідроксил (**ОН–**)

Для глюкози характерними є реакції спиртового (під дією дріжджів) та молочнокислого (під дією бактерій) бродіння



Усі природні моносахариди містять асиметричні атоми карбону і є оптично активними. Відновні та оптичні властивості широко використовують для їх якісного та кількісного визначення.

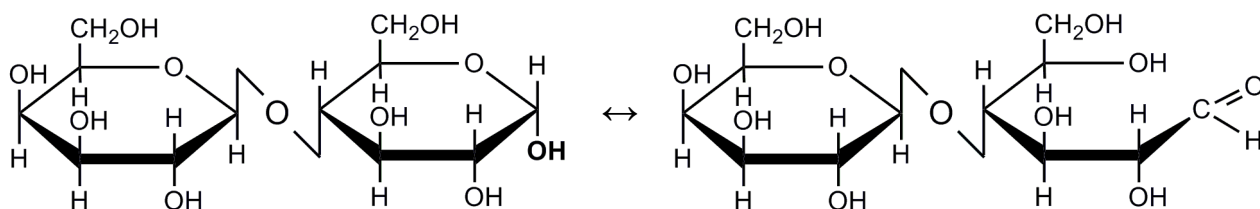
Дуже чутливою для виявлення вуглеводів є **реакція Моліша**: вуглеводи та їх похідні в присутності сульфатної кислоти утворюють фурфурол, який дає з α -нафтолом продукт конденсації червоного або червоно-фіолетового кольору:



При обробці пентоз концентрованою хлоридною кислотою також утворюється фурфурол, який виявляють за допомогою спеціальних кольорових реакцій:

- при взаємодії з *орцином* (симетричним діокситолуолом) – зелене забарвлення (**реакція Біаля**);
- під дією *флюороглюцину* (1,3,5-триоксибензолу) – червоне.

Усі моносахариди, а також більшість дисахаридів (мальтоза, лактоза) і трисахариди, які мають карбонільну (альдегідну або кетонну) групу та вільний напівацетальний гідроксил (OH^-), здатні відновлювати сполуки металів (іони аргентуму, купруму, вісмуту, феруму тощо) у лужному середовищі (**реакція Троммера**). Це пов'язано з існуванням таутомерних форм відповідних речовин, наприклад

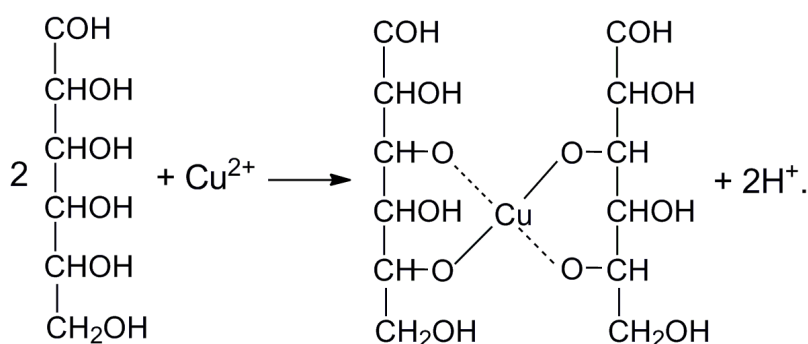


Циклічна форма лактози

з напівацетальним гідроксильним OH^-

Альдегідна форма лактози

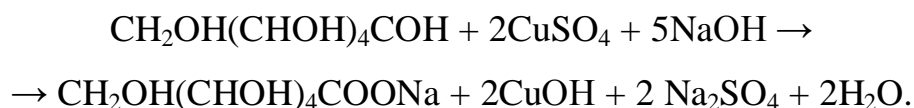
Реакція з солями купруму (II) відбувається послідовно через утворення комплексних сполук синього кольору, причому у координації беруть участь атоми оксигену спиртових груп вуглеводів



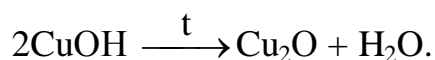
Глюкоза

Комплекс синього кольору

При нагріванні розчину перебігає окисно-відновна реакція

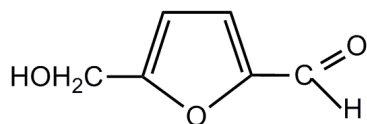


Купруму (I) гідроксид при подальшому нагріванні втрачає молекулу води і переходить у купруму (I) оксид червоного кольору



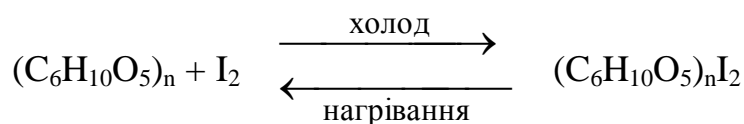
Дисахарид сахароза і полісахарид крохмаль реакцій відновлення не дають, оскільки обидві альдегідні групи їх зв'язані.

Фруктоза та інші кетози як у вільному стані, так і відщеплені від більш складних сполук (наприклад, сахарози), дають вишнево-червоне забарвлення при нагріванні з хлоридною кислотою і резорцином (*проба Селіванова*), причому колір обумовлений реакцією резорцину з оксиметилфурфуролом, що утворюється



Оксиметилфурфурол.

Полісахариди, наприклад крохмаль, легко виявляють по утворенню комплексної адсорбційної сполуки синього кольору при взаємодії з йодом



10.2. Дослідна частина

Матеріали досліджень

Препарати – розчини вуглеводів: глюкози (1 %), сахарози (3 %), крохмалю (1 %), лактози (3 %), рибози або арабінози (5 %);

Реактиви:

- концентрована сульфатна кислота, 1 %-й спиртовий розчин α -нафтолу;
- 5 %-й розчин натрію гідроксиду, 5 %-й розчин купруму сульфату;
- 10 %-й розчин сульфатної кислоти;
- реактив Барфуда (купруму ацетат у розчині ацетатної кислоти льодової);
- 4 %-й розчин бензидину в ацетатній кислоті;
- 2 %-й розчин кобальту хлориду 10 %-й розчин натрію гідроксиду;
- 10 %-й розчин хлоридної кислоти, резорцин;
- розчин Люголя (розчин йоду в калію йодиді);

Дослід 1. Реакція з α -нафтолом (Моліша).

У три пробірки налийте по 1 мл перелічених розчинів вуглеводів, у четверту помістіть клаптик фільтрувального паперу (клітковина) додайте у кожну пробірку по 2–3 краплі розчину α -нафтолу (резорцину або тимолу) та обе-

режно по стінці налийте по 1 мл концентрованої сульфатної кислоти. Що спостерігають на межі між кислотою та розчином вуглеводу?

Дослід 2. Реакція Троммера.

2.1. Окиснення вуглеводів

2.1.1. У пробірки налийте по 1 мл розчинів перелічених вуглеводів та додайте по 1 мл натрію гідроксиду і по 2–3 краплі розчину купруму сульфату. Якого кольору набувають розчини у пробірках? Які комплекси дають таке забарвлення? На яку функціональну групу вуглеводів ця реакція є якісною?

Розчини в пробірках обережно нагрійте до кипіння та спостерігайте змінення їх стану. Які сполуки послідовно утворюються у пробірках?

Складіть рівняння реакцій, що перебігають за участю вуглеводів.

При виконанні досліду необхідно пам'ятати, що розчин купруму сульфату не слід давати в надлишку, тому що при нагріванні може утворитися купруму (II) оксид чорного кольору, який маскуватиме позитивну реакцію.

2.1.2. Аналогічний дослід проведіть з розталим морозивом, яке попередньо розведено водою у співвідношенні 1 : 6. Чи дають реакцію Троммера сахароза і лактоза, що містяться у молоці?

2.1.3. Помістіть у пробірку тертого шоколаду, прилийте 2 мл дистильованої води, струсіть декілька разів і відфільтруйте. З фільтратом проведіть реакцію Троммера.

У яких препаратах виявлено наявність багатоатомних спиртів? В яких вуглеводах (моно-, ди- або полісахаридах) альдегідна група не окислюється сполуками купруму (II)?

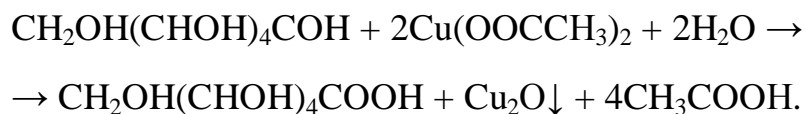
2.2. Відновлення вуглеводів

В пробірку налийте 2–3 мл розчину глюкози й додайте 1–2 мл розчину сульфатної кислоти з $\omega(\text{H}_2\text{SO}_4) = 10\%$ і шматочок цинку та нагрійте. Занотуйте спостереження і складіть рівняння хімічних реакцій, що відбуватимуться. Після закінчення реакції відділіть отриманий розчин від осаду та забруднень і повторіть з фільтратом дослід 2.1. В чому полягає відмінність отриманих результатів?

Дослід 3. Реакція Барфуда.

Принцип методу аналогічний до описаного у попередньому досліді, але його проводять у нейтральному або слабкокислому середовищі. Реакція Бар-

фуда позитивна лише з моносахаридами, що пов'язано з їх більш вираженими відновними властивостями



У дві пробірки налейте по 1 мл розчинів глюкози та лактози, додайте по 1 мл реактиву Барфуда та кип'ятіть протягом 5 хв на водяній бані. В якій з пробірок спостерігається позитивна реакція? З чим це пов'язано? Чи дає ця реакція можливість відрізнити дисахариди від моносахаридів?

Дослід 4. Реакція на пентози.

Усі пентози під час кип'ятіння в кислому середовищі дегідрують з утворенням фурфуролу, який і дає червоне забарвлення з бензидином або зелене з орцином.

У пробірку налейте 0,5 мл розчину бензидину й додайте 1–2 краплі розчину арабінози або рибози. Пробірку підігрійте на водяній бані протягом 5 хв. Як змінюється забарвлення розчину? Що вказує на наявність пентози у розчині?

Дослід 5. Реакція на сахарозу.

При додаванні кобальту (II) нітрату або кобальту (II) хлориду у лужному середовищі до розчину сахарози утворюється комплексна сполука фіолетового кольору, за будовою подібна до комплексів вуглеводів з іонами купруму (II).

У дві пробірки налейте по 2 мл розчинів сахарози і глюкози, по 1 мл натрію гідроксиду та декілька крапель розчину кобальту нітрату. Як змінюється забарвлення розчинів у пробірках? Чи належить ця реакція до специфічних і є позитивною тільки з сахарозою?

Дослід 6. Реакція на фруктозу (реакція Селіванова).

У пробірки налейте досліджувані розчини вуглеводів, додайте в кожную по 1 мл хлоридної кислоти і кілька кристалів резорцину, нагрійте. Якого кольору набувають розчини у кожній пробірці? До якого типу можна віднести проведену реакцію?

Дослід 7. Реакція на полісахариди.

7.1. У пробірки налейте по 0,5 мл досліджуваних розчинів, додайте до кожної по 1–2 краплі розчину Люголя. В якій пробірці змінюється забарвлення розчину? Чому це відбувається?

7.2. Візьміть шматочок вафельного стаканчика та капніть на нього 1–2 краплі розчину Люголю. Спостерігайте фіолетове забарвлення та поясніть його появу.

Дослід 8. Гідроліз крохмалю.

У конус налейте 50 мл крохмалю, додайте 1–2 мл 10 %-го розчину сульфатної кислоти, яка є каталізатором процесу гідролізу крохмалю. Приготовлену суміш кип'ятіть, відбираючи через певні проміжки часу проби, у які після охолодження додавайте розчин йоду. Спочатку крохмаль даватиме синє забарвлення. З часом внаслідок гідролізу утворюються декстрини, які з йодом утворюють комплекси червоно-бурого кольору. Кінцевим продуктом гідролізу є мальтоза, яка не змінює забарвлення йоду, її можна визначити пробою Троммера.

Дослід 9. Визначення продуктів термічного розкладання крохмалю.

У хімічній склянці приготуйте 100 мл крохмального клейстеру та додайте 3–5 мл сульфатної кислоти. Реакційну суміш прокип'ятіть, потроху додаючи воду в міру її випаровування. Через деякі проміжки часу беріть проби та після їх охолодження додавайте розчин Люголю, Спостерігайте появу продуктів термічного розкладання крохмалю, враховуючи, що крохмаль з йодом дає синє забарвлення, декстрини – червоно-буре, а мальтоза та глюкоза не дають забарвлення зовсім.

Складіть рівняння реакцій, що відбуваються у кожному досліді. Запропонуйте форму таблиці для занотування результатів експериментів. Зробіть висновки з проведених дослідів.

10.3. Питання та вправи для контролю

1. Які функціональні групи входять до складу альдогоксоз? Чим вони відрізняються від кетогексоз?
2. Як відрізнити розчин глюкози від розчину гліцерину або будь-якого багатоманного спирту?
3. За допомогою яких реакцій можна визначити наявність сахарози у розчині?
4. Наведіть якісну реакцію на полісахариди.
5. Складіть рівняння реакцій гідролізу сахарози, крохмалю, целюлози та вкажіть умови їх перебігу.
6. Чим різняться глюкоза і фруктоза? Якими реакціями можна визначити їх наявність у розчині?
7. Складіть рівняння окисно-відновних реакцій, характерних для глюкози. Чи

будуть пербігати такі реакції за участю фруктози? Чому?

8. Які форми існування моносахаридів у розчинах вам відомі? Наведіть приклади їх взаємних перетворень.

9. Складіть рівняння реакцій послідовних перетворень за варіантами, наведеними у табл.10.2.

Таблиця 10.2 – Варіанти завдань

№	Послідовні перетворення
1	$\text{CO}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \xrightarrow{\text{дріжджі}} ? \rightarrow \text{CO}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$
2	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \rightarrow ? \rightarrow \text{CH}_3\text{CON} \rightarrow ? \rightarrow \text{CH}_3\text{COONa}$
3	$(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n \rightarrow ? \rightarrow \text{Cu}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$
4	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_4 \rightarrow \text{CO}_2 \rightarrow ? \rightarrow (\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$
5	$\text{CO}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \rightarrow (\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n \rightarrow ? \rightarrow \text{CH}_2\text{OH}-(\text{CHOH})_4-\text{COOH}$
6	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} \rightarrow ? \rightarrow \text{CH}_2\text{OH}-(\text{CHOH})_4-\text{COOH} \rightarrow \text{CO}_2 \rightarrow \text{O}_2$
7	$(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n \rightarrow ? \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$
8	$\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5 \rightarrow \text{Ag} \rightarrow \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \rightarrow (\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$
9	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \xrightarrow{\text{бактерії}} ? \rightarrow \text{CO}_2 \rightarrow \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$
10	$(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n \rightarrow ? \rightarrow \text{CH}_3\text{CHONCOOH} \rightarrow \text{CO}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$
11	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11} \rightarrow ? \rightarrow \text{CuOH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} \rightarrow ?$
12	$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6 \rightarrow \text{H}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$

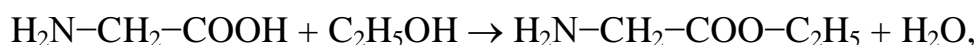
10. Складіть формулу трисахариду, що містить послідовно:

- α -глюкозу, α -фруктозу, α -глюкозу;
- α -фруктозу, β -глюкозу, β -фруктозу;
- β -фруктозу, α -глюкозу, β -глюкозу;
- β -глюкозу, β -глюкозу, α -глюкозу;
- α -фруктозу, β -фруктозу, α -глюкозу;
- β -фруктозу, β -глюкозу, β -глюкозу;
- β -фруктозу, β -глюкозу, β -фруктозу.

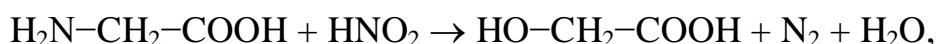
11.1. Будова та основні хімічні властивості

Структурною складовою всіх білків є **амінокислоти** – органічні сполуки, які одночасно містять в молекулі карбоксильну ($-\text{COOH}$) та аміно- ($\text{H}_2\text{N}-$) групи, які надають цим сполукам амфотерні властивості, більш детально розглянуті у розділі 6.5.

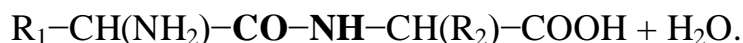
Для амінокислот характерні реакції утворення етерів



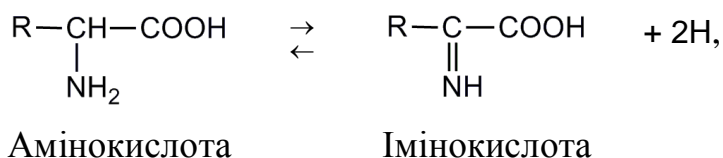
перетворення на гідроксикислоти



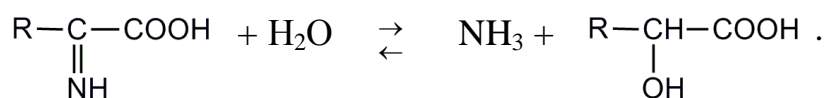
а також реакції поліконденсації з утворенням **пептидних зв'язків** за участю груп $-\text{COOH}$ та $-\text{NH}_2$



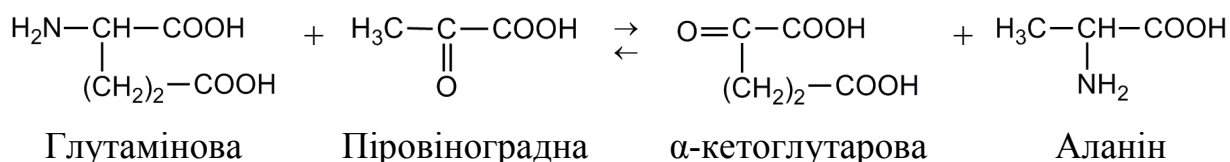
Метаболізм амінокислот ґрунтується на реакціях **дезамінування** та **трансамінування**. Дезамінування перебігає в дві послідовні стадії, першою з яких є дегідрогенізація за участю ферментів (оксидаз амінокислот)



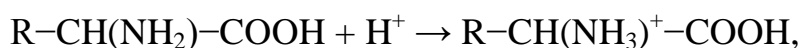
а наступною – безферментативний гідроліз утвореної імінокислоти



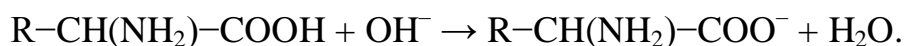
Трансамінування полягає у перенесенні аміногрупи та обміні її на кетогрупу та відбувається за присутності ферментів амінотрансфераз



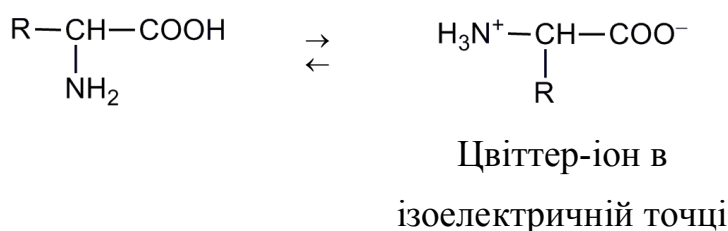
У розчинах амінокислоти можуть існувати у формі аніонів, катіонів та цвіттер- або біполярних іонів залежно від рН: наприклад, у кислому середовищі домінують катіонні форми амінокислот



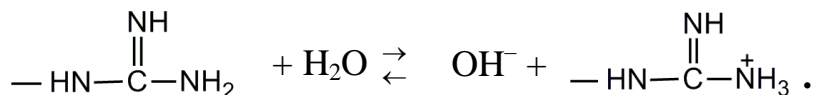
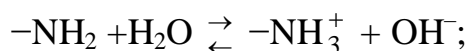
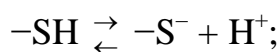
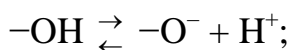
а у лужному – аніонні



Значення рН розчину, при якому амінокислота перебуває у вигляді **цвіттер-іона**, і є електронейтральною частинкою, тобто не переміщується у зовнішньому електричному полі, відповідає **ізоелектричній точці pI** (IET) амінокислоти (табл. 11.1).



До складу радикала R– можуть входити й інші функціональні групи, які дисоціюють за такими механізмами



Кількісно дисоціацію кожної з них характеризують відповідною константою дисоціації K_R (табл. 11.1).

Таблиця 11.1 – Характеристики α -амінокислот

Амінокислота	Символи		Будова	pK_1 α - COO^-	pK_2 $\alpha\text{-NH}_3^+$	pK_R $R-$	pI
	Укр.	Лат.					
1	2	3	4	5	6	7	8
Аліфатичні амінокислоти							
Гліцин	Глі	<i>Gly, G</i>	$\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH}$	2,34	9,6	–	5,97
Аланін	Ала	<i>Ala, A</i>	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$	2,35	9,69	–	6,02
Валін	Вал	<i>Val, V</i>	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{CH}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$	2,32	9,62	–	5,97
Лейцин	Лей	<i>Leu, L</i>	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$	2,32	9,62	–	5,97
Ізолейцин	Іле	<i>Ile, I</i>	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5-\text{CH}-\text{CH}_3 \end{array}$	2,36	9,68	–	6,02
Гідроксоамінокислоти							
Серин	Сер	<i>Ser, S</i>	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{array}$	2,21	9,15	–	5,68
Треонін	Тре	<i>Thr, T</i>	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{HO}-\text{CH}-\text{CH}_3 \end{array}$	2,69	9,1	–	5,6
Двоосновні амінокислоти							
Аспарагінова	Асп	<i>Asp, D</i>	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{CH}_2-\text{COOH} \end{array}$	2,09*	9,82	3,86	2,98
Глутамінова	Глу	<i>Glu, E</i>	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ (\text{CH}_2)_2-\text{COOH} \end{array}$	2,19	9,67	4,25	3,22
Аміди двоосновних амінокислот							
Аспарагін	Асн	<i>Asn, N</i>	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{CH}_2-\text{CONH}_2 \end{array}$	2,02	8,8	–	5,41
Глутамін	Глн	<i>Gln, Q</i>	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ (\text{CH}_2)_2-\text{CONH}_2 \end{array}$	2,17	9,13	–	5,7

Продовження табл. 11.1

Амінокислоти з катіоноутворюючими (нітрогенвмісними) групами в радикалі –R							
1	2	3	4	5	6	7	8
Гістидин	Гіс	<i>His, H</i>	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{H}_2\text{C}-\text{C}_5\text{H}_4\text{N} \end{array}$	1,82	9,17	6,0	7,59
Лізин	Ліз	<i>Lys, K</i>	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ (\text{H}_2\text{C})_4-\text{NH}_2 \end{array}$	2,18	8,95	10,53	9,74
Аргінін	Арг	<i>Arg, R</i>	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ (\text{CH}_2)_3 \\ \\ \text{HN}-\text{C}-\text{NH}_2 \\ \\ \text{NH} \end{array}$	2,17	9,04	12,48	10,76
Ароматичні амінокислоти							
Фенілаланін	Фен	<i>Phe, F</i>	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	1,83	9,13	–	5,48
Тирозин	Тир	<i>Tyr, Y</i>	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{H}_2\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH} \end{array}$	2,2	9,11	10,07	5,66
Триптофан	Три	<i>Trp, W</i>	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{H}_2\text{C}-\text{C}_8\text{H}_6\text{N} \end{array}$	2,38	9,39	–	5,89
Сульфурвмісні амінокислоти							
Цистеїн	Цис	<i>Cys, C</i>	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ \text{H}_2\text{C}-\text{SH} \end{array}$	1,71	8,9	8,5	5,07
Цистин	–		$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{C}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \quad \\ \text{S} \quad \text{NH} \\ \quad \\ \text{S} \quad \text{NH} \\ \quad \\ \text{H}_2\text{C}-\text{CH}-\text{COOH} \end{array}$				5,06
Метіонін	Мет	<i>Met, M</i>	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N}-\text{CH}-\text{COOH} \\ \\ (\text{H}_2\text{C})_2-\text{S}-\text{CH}_3 \end{array}$	2,28	9,21		5,74
Імінокислота							
Пролін	Про	<i>Pro, P</i>	$\text{HOOC}-\text{C}_4\text{H}_7\text{N}$	2,28	9,21		6,03

* Виділено константи дисоціації функціональних груп, використаних при розрахунках ІЕТ амінокислоти

Значення ІЕТ амінокислоти залежить від констант дисоціації карбоксильної та аміногрупи (або інших функціональних груп) і визначається як

$$pI = \frac{pK_1 + pK_2}{2}, \quad (11.1)$$

де $pK_1 = pK_{\text{COOH}}$; $pK_2 = 14 - pK_{\text{NH}_2}$ або $pK_2 = 14 - pK_R$;

pK_{COOH} , pK_{NH_2} і pK_R – показники дисоціації відповідних груп, які розраховують з рівняння $pK = -\lg K$.

Білки являють собою біополімери, які утворені α -амінокислотами, тобто первинна структура білків являє собою поліпептидні ланцюги. У білках виявлено 20 різних амінокислот, які за хімічною природою поділяють на ациклічні та циклічні, за фізико-хімічними властивостями – на полярні й неполярні, а за біологічним значенням – на **замінні** й **незамінні**. Незамінні амінокислоти не синтезуються в організмі й повинні надходити з харчовими продуктами (аргінін, гістидин, лізин, триптофан, фенілаланін, метіонін, треонін, лейцин, ізолейцин, валін, тирозин).

Білки є важливою складовою клітин будь-якого живого організму і відіграють ключову роль у процесах життєдіяльності. Їх поділяють на **протеїни** – прості білки, що при гідролізі утворюють тільки амінокислоти, та **протеїди** – складні речовини, які, крім амінокислотних залишків, містять вуглеводи, нуклеотиди тощо.

Основні фізико-хімічні властивості білків: буферні та колоїдні, гідрофільність, здатність до гідратації, амфотерність тощо. Внаслідок взаємодії з водою білки переходять у розчин, утворюючи гомогенні системи. Існує два основних фактори стабілізації білків у розчинах: заряд гранул і гідратна оболонка, яка формується за рахунок орієнтації диполів води навколо гідрофільних залишків амінокислот. Встановлено, що група $-\text{OH}^-$, яка входить до складу цих залишків, утримує 2 молекули води; $-\text{COOH}$ – 3 молекули; пептидний зв'язок – 4.

Заряд білкової молекули виникає в результаті іонізації (дисоціації) функціональних груп бічних радикалів амінокислотних залишків і залежить від природи і складу розчину. Значення рН середовища, за яким у молекули білка відсутній електричний заряд, називають **ізоелектричною точкою білка**

(*IET* або *pI*). У загальному випадку IET білків розраховують, виходячи з констант дисоціації кінцевих функціональних груп поліпептидних ланцюгів.

Основними *біологічними функціями білків*, пов'язаними з їх властивостями, є:

- **каталітична активність** у біохімічних перетвореннях притаманна **ферментам** або **ензимам**;
- **регуляторна** – білки регулюють експресію генів, ріст та розвиток організму, а **гормони** впливають на фундаментальні механізми регуляції метаболізму;
- **захисна функція** – імуноглобуліни (антитіла) специфічно зв'язуються з носіями чужорідної генної інформації (антигенами) та нейтралізують їх, білок тромбін забезпечує зсілість крові;
- **транспортні** білки забезпечують транспортування органічних і неорганічних речовин внутрішніми транспортними шляхами організму (гемоглобін, сироватковий альбумін) та перенесення через плазматичні мембрани клітин;
- **структурні** білки формують біологічні мембрани, цитоскелет, ядерний та міжклітинний матрикс;
- **скорочувальні** білки (актин, міозин) відповідають за скорочення м'язів;
- **метаболічна** – при катаболізмі білків утворюються пептиди та вільні амінокислоти, що є матеріалом для синтезу багатьох біоорганічних речовин.

Всі перелічені функції забезпечуються білками за рахунок формування різних структур (рис. 11.1):

- первинної (I) – послідовність амінокислот у пептидному ланцюжку;
- вторинної (II) – регулярні підструктури – альфа-спіралі (право закручені гвинтові лінії, в яких кожна аміногрупа $-\text{NH}_2$ в каркасі утворює водневий зв'язок з карбонільною групою $-\text{C}=\text{O}$ амінокислоти, що знаходиться на чотири амінокислоти раніше) і бета-листи (складаються з бета-ланцюгів, поєднаних разом трьома або більше поперечними водневими зв'язками з утворенням завитого складчастого шару);
- третинної (III) – тривимірної структури єдиної білкової молекули (гло-

були), яка відрізняється просторовим розташуванням вторинних структур, що виникають і стабілізуються завдяки іонним, дисульфідним зв'язкам і гідрофобним взаємодіям;

- четвертинної (IV) – комплексу кількох молекул білка або поліпептидних ланцюжків.

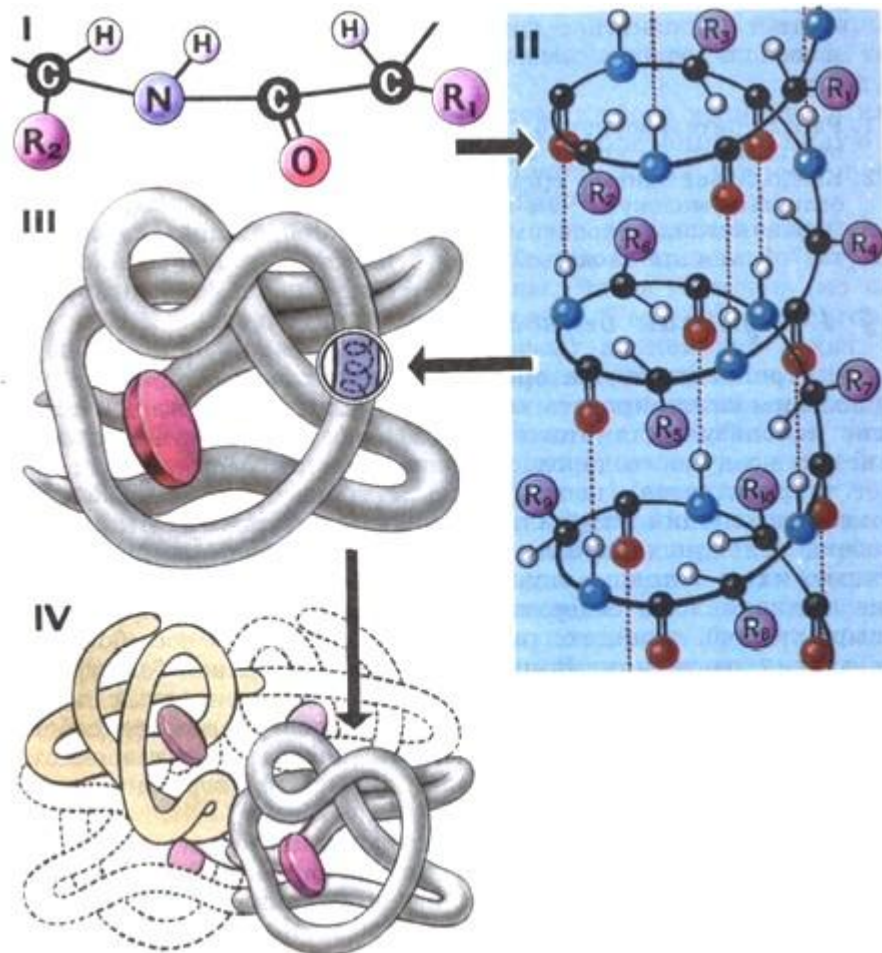


Рисунок 11.1 – Структури білкових молекул і комплексів

Діагностичне значення. У здорової людини вміст білків у крові становить 60–80 г/л. Зміну вмісту білків у сироватці крові спостерігають у разі гальмування процесів їх синтезу, порушень водного балансу, посиленого розпаду та втрат білків, при раковій кахексії та хронічних патологічних процесів.

Гіпопротеїнемію (<60 г/л) спостерігають при нефротичному синдромі, синдромі мальабсорбції (ентерит, хронічний панкреатит), захворюваннях шкіри (опіки, екзема), масивних крововтратах, затримці солей і води (хронічні захворювання нирок), під час голодування. Гіперпротеїнемію (>80 г/л)

спостерігають при хронічних запальних процесах (ревматоїдний артрит, дифузні захворювання сполучної тканини – колагенози, бронхоектаз, цироз печінки), а також при станах та захворюваннях, які супроводжуються дегідратацією (діарея, цукровий діабет). Здорові люди практично не виділяють білки із сечею, тому їх поява (протеїнурія) свідчить про захворювання нирок або сечових шляхів.

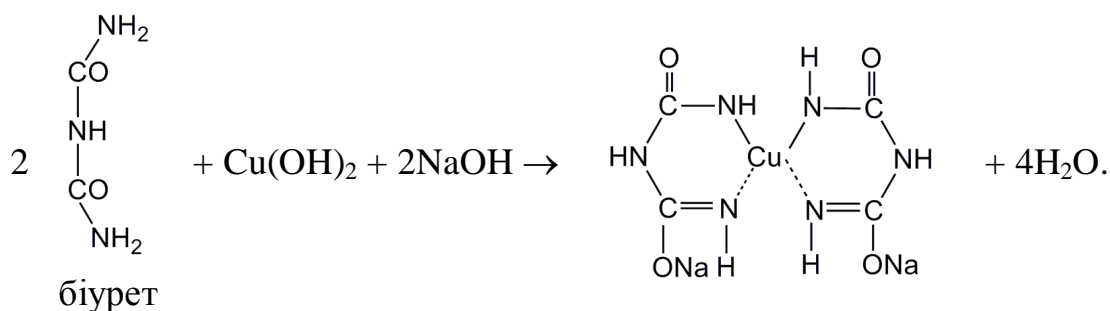
11.2. Якісні реакції амінокислот і білків

Амінокислоти можуть вступати в специфічні реакції, характерні для радикалів (R) (ксантопротеїнову, Мілона, Фоля тощо). Такі реакції спостерігають і для білків, що містять відповідні амінокислоти, тому вони є якісними. Кольорові реакції на білки є якісними на пептидний зв'язок та функціональні групи амінокислот, які входять до складу білків, тому їх використовують у лабораторній практиці для ідентифікації та кількісного визначення білків та окремих амінокислот. Існує два типи кольорових реакцій :

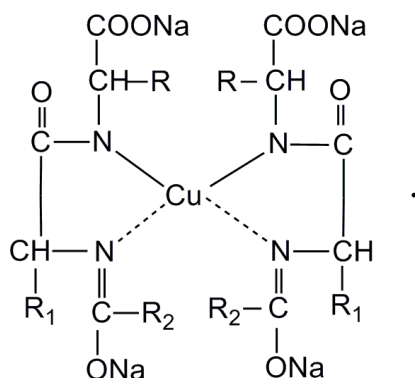
- **універсальні** – біуретова (на пептидний зв'язок) та нінгідрінова (на всі амінокислоти);
- **специфічні** – тільки на окремі амінокислоти як у молекулах білків, так і в розчинах окремих амінокислот.

Біуретова реакція (реакція Піотровського)

Білки й інші речовини, що мають пептидні зв'язки, утворюють у лужному середовищі за присутності солей купруму(II) забарвлені комплекси червоно-фіолетового або синьо-фіолетового кольору, тобто дають біуретову реакцію, яка дістала свою назву від речовини "біурету", що є похідною від сечовини, та містить пептидний зв'язок $-\text{CO}-\text{NH}-$



Біуретова реакція є характерною тільки для сполук з не менш, ніж двома пептидними зв'язками. Фіолетова комплексна сіль поліпептидів з іонами Cu^{2+} , які координують нітроген, має будову:

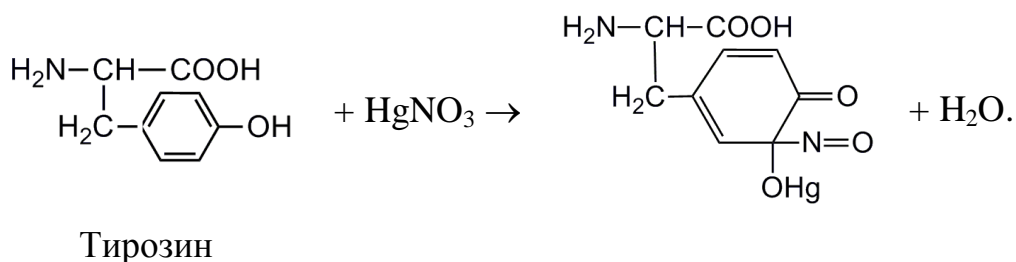


Окремі амінокислоти (аспарагін, серин, треонін, гістидин) не дають цієї реакції, однак за високої їх концентрації в розчині біуретова реакція може виявити ці амінокислоти, оскільки вони містять групи $-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{NH}_2$. Забарвлення комплексу залежить від довжини пептидного ланцюга: дипептиди дають синій комплекс, трипептиди – фіолетовий, а пептиди з довжиною ланцюга від чотирьох амінокислотних залишків і більше – червоний.

Цю реакцію використовують у клінічній практиці для виявлення наявності білків у біологічних рідинах.

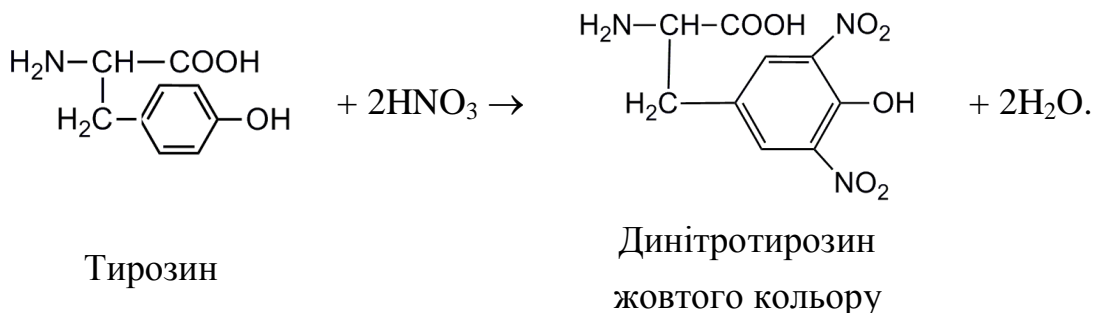
Реакція Мілона

Реакція Мілона є якісною реакцією на білки, що містять амінокислоту тирозин, до складу якої входить гідроксо-група. Група $-\text{OH}$, взаємодіючи з реактивом Мілона, що містить суміш нітратних солей гідраргірису, при нагріванні дає сполуку гідраргірису цеглисто-червоного кольору. Якісна реакція характерна для більшості білків завдяки присутності в їх складі тирозину, однак желатин, протаміни та деякі інші білки не містять залишків тирозину



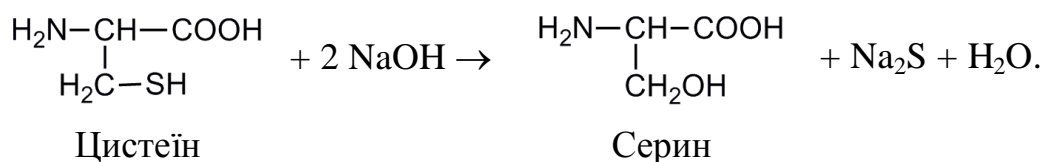
Ксантопротеїнова реакція

Ксантопротеїнова реакція є характерною для ароматичних амінокислот, у яких під дією нітратної кислоти бензольне кільце нітрується з утворенням нітросполук жовтого кольору, які при додаванні розчину лугу забарвлюються у жовтогарячий колір



Реакція Фоля

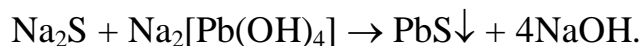
До складу більшості білків входять сульфурвмісні амінокислоти. Реакція Фоля виявляє в білках амінокислоти цистеїн і димер цистин, які містять рухомий сульфур, а метіонін не дає такої реакції завдяки міцному зв'язку карбону із сульфуром. Механізм реакції полягає в тому, що луги при кип'ятінні руйнують цистин і цистеїн, відщеплюючи від них сульфід-іони



Утворені солями плюмбуму в лужному середовищі тетрагідроксоблюмбати

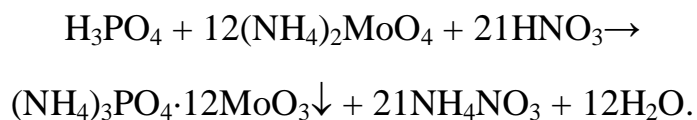


формують чорний або бурий (залежно від концентрації білка і сульфурвмісних амінокислот) осад плюмбуму сульфїду



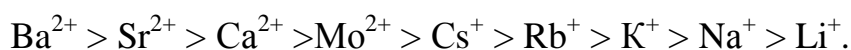
Реакція на фосфатовмісні білки

Залишок фосфатної кислоти виявляють за специфічною реакцією з молібдатним реактивом, внаслідок якої утворюється осад амонію фосформолібдату лимонно-жовтого кольору



11.3. Осадження та розділення білків

Білки при розчиненні утворюють колоїдні системи. Розчинність білків обумовлена їх амінокислотним складом, особливостями структурної організації, властивостями розчинників та складом розчину. Зменшення розчинності приводить до коагуляції та осадження білків. Розрізняють *зворотне* і *незворотне* (денатурацію) *осадження* білків. *Зворотне осадження* проводять високими концентраціями солей електролітів (висолювання), спиртом, ацетоном (за низької температури і короткочасної дії). Нейтральні солі здатні як підвищувати розчинність білків у воді за рахунок взаємодії їх іонів з полярними групами білків, так і зменшувати її. Осадження зумовлене втратою гідратної оболонки молекулою білка та нейтралізацією її заряду, тобто в ізоелектричній точці білки є найменш стійкими. Ступінь осадження білків солями лужних і лужноземельних металів залежить від радіуса іонів та їх здатності утворювати гідратні оболонки. Ліотропні ряди аніонів і катіонів (ряди Гофмейстера) в більш лужному порівняно з ізоелектричною точкою білка середовищі є такими



Білки сироватки крові можна розділити розчином амонію сульфату: глобуліни осаджують 50 %-им розчином, альбуміни – 100 %-им.

Під час денатурації відбувається руйнування нативної (природної) просторової структури білкової молекули, що призводить до зменшення або повної втрати їх розчинності, зміни хімічних властивостей білків, втрати біологічної активності. Денатурація не супроводжується руйнуванням первинної структури білка, але є незворотним процесом. Денатурацію викликають катіони важких металів, органічні кислоти (трихлорацетатна – ТХАК, сульфосаліцилова) (рис. 11.2), танін, концентровані мінеральні кислоти, нагрівання, ультрафіолетове світло, іонізуюче випромінювання.

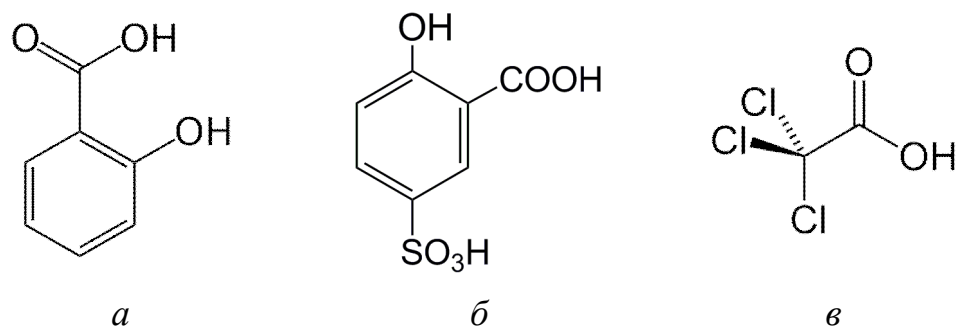


Рисунок 11.2 – Структура саліцилової (а), сульфосаліцилової (б) і трихлорацетатної (в) кислот

Солі важких металів (гідраргіруму, плюмбуму, аргентуму, купруму то-що) легко осаджують білки з розчинів, утворюючи з ними міцні солеподібні й комплексні сполуки. Для осадження білків солями важких металів, на відміну від висолювання, достатньо низьких концентрацій цих солей. При додаванні до білків надлишку плюмбуму ацетату або купруму сульфату утворюються розчинні комплексні сполуки, тому для дослідження реакцій осадження такі розчини слід додавати краплями. В надлишку цих солей відбувається надмірна адсорбція іонів важкого металу, що приводить до перезарядки білкового комплексу, внаслідок чого позитивно заряджені частинки білка переходять до розчину. Такі самі явища спостерігають і при додаванні розчину натрію хлориду високої концентрації до сполук важких металів з білком; водночас у первинному розчиннику (воді) або в розведених розчинах солей осаджені білки розчинити не вдається. Отже, реакції осадження білків солями важких металів слід розглядати як необоротні процеси денатурації білка.

Більшість білків можна повністю осадити з водного розчину мінеральними й органічними кислотами. Денатурація білка кислотами зумовлена дегідратацією білкових частинок і утворенням комплексних солей з кислотами. В надлишку всіх мінеральних кислот, крім нітратної, утворений осад розчиняється. Реакція з нітратною кислотою лежить в основі якісного і кількісного визначення білка в сечі.

Майже всі білки при нагріванні осаджуються, тому їх можна виявити, прокип'ятивши у нейтральному або слабокислому середовищі. Температура осадження залежить від природи білка і знаходиться в інтервалі від 50–55 °С до навіть нетривалого кип'ятіння. Денатурація білка при нагріванні зумовле-

на зміною внутрішньої структури молекул білка і втратою ними своїх природних (нативних) властивостей.

Осадження білків при нагріванні значною мірою залежить від реакції середовища та наявності солей. Так, у сильнокислому або сильнолужному розчині коагуляцію білка можна спричинити додаванням достатньої кількості нейтральної солі. Стійкість білків у сильнокислому розчині пояснюють перезарядкою міцел, а стабільність білкового колоїду в лужному середовищі зумовлена негативним зарядом частинок. Коагуляція білків є найвищою в ізоелектричній точці (ІЕТ), яка для більшості білків перебуває в слабкокислому середовищі (рН приблизно 5,0). Виняток становлять гістони й протаміни, ІЕТ яких знаходиться у лужному середовищі (рН приблизно 8,0).

Явище денатурації широко використовують у практиці: денатуровані білки краще піддаються дії протеолітичних ферментів, під час денатурації відбувається інактивація ферментів, гормонів, вірусів. При отруєнні солями важких металів для лікування використовують молоко, казеїноген якого зв'язує токсичні сполуки. Під дією хлоридної кислоти шлункового соку відбувається денатурація білків їжі, внаслідок чого вони втрачають тканинну й видову специфічність і швидше гідролізуються. У клінічній лабораторії білки сироватки крові осаджують органічними кислотами.

Широке практичне застосування в клінічних дослідженнях здобули сульфосаліцилова та трихлорацетатна (ТХАК) кислоти, які є високочутливими і специфічними реактивами на білки. Сульфосаліцилову кислоту часто використовують у клінічній практиці для виявлення малого вмісту білка у різних біологічних рідинах за рівнем помутніння розчину (чутливість реакції – 1:50000). На відміну від сульфосаліцилової, ТХАК осаджує білки, але не діє на продукти їх розпаду. ТХАК (з масовою часткою 2,5–5,0 %) часто використовують для повного видалення білків із біологічних рідин (наприклад, із сироватки крові). Здатність ТХАК осаджувати білки особливо важлива при визначенні окремо нітрогену білка й нітрогену низькомолекулярних продуктів (амінокислот, сечовини – небілкового так званого "залишкового нітрогену"). Для подальшого аналізу фільтрату після осаження білків ТХАК видаляють шляхом кип'ятіння, оскільки вона розкладається на леткі сполуки – карбону (IV) оксид і хлороформ: $\text{CCl}_3\text{COOH} \xrightarrow{t} \text{CHCl}_3 + \text{CO}_2$.

11.4. Електрофорез білків на папері

Біологічні тканини містять набір специфічних білків, які є гетерогенними за складом, будовою та функціями. Білки сироватки крові складаються з *альбумінів* і *глобулінів*, а глобуліни поділяються на фракції, основними з яких є α - (α_1 - і α_2 -), β - (β_1 - і β_2 -) і γ -глобуліни. Для розділення білків на окремі фракції використовують різні методи, зокрема електрофорез.

Електрофорез – це напрямлений рух дисперсних частинок у дисперсійному середовищі під впливом зовнішнього електричного поля. Методи *зонального електрофорезу* або *електрофорезу у підтримуючих середовищах* дають можливість розділяти суміші низько- і високомолекулярних сполук, зокрема біополімерів, у широкому діапазоні їх концентрацій. Метод оснований на наявності у кожного білка вільного електричного заряду і здатності переміщуватись у електричному полі з різною швидкістю. Величина електричного заряду, що є індивідуальною характеристикою білка, залежить від рН середовища та іонної сили розчину. В інтервалі рН 8,5–8,6 усі білки сироватки крові мають негативний заряд і в електричному полі рухаються до аноду. Тому для дослідів використовують буферні розчини, наприклад фосфатні з рН–8,6 іонною силою 0,1–0,05.

Принцип методу: на стрічку фільтрувального паперу, змочену буферним розчином і закріплену між анодом і катодом, наносять суміш білків і підключають джерело струму. Молекули білка мігрують по стрічці у бік протилежного за зарядом електрода зі швидкістю, пропорційною величині їх вільного заряду і градієнту електричного поля.

При *електрофорезі на папері* як інертний носій використовують фільтрувальний папір, який для збільшення розв'язувальної сили насичують крохмальним гелем. Основними параметрами електрофорезу є напруга електричного поля, сила струму та час проведення досліджень. З підвищенням напруги зростає швидкість руху молекул і зменшується час експерименту, але може відбуватись зближення білкових фракцій, що погіршує якість *фореграм*.

11.5. Дослідна частина

11.5.1. Якісні реакції на амінокислоти та білки

Реактиви:

- **розчини білків:** 1 %-і розчини яєчного білка, желатини, казеїну;
 - 10 %-й розчин натрію гідроксиду, 1 %-й розчин купруму сульфату;
- реактив Мілона;
- 10 %-й розчин нітратної кислоти, 20 %-й розчин натрію гідроксиду;
 - 30 %-й розчин натрію гідроксиду, 5 %-й розчин плюмбуму ацетату;
 - 30 %-й розчин натрію гідроксиду, молібдатний реактив;
 - 7 %-й розчин купруму сульфату, 5 %-й розчин плюмбуму ацетату, 5 %-й розчин феруму (III) хлориду;
 - 10 %-й розчин сульфосаліцилової кислоти, 5 %-й розчин ТХАК, 10 %-й розчин нітратної кислоти;
 - 1 %-й та 10 %-й розчини ацетатної кислоти, 10 %-й розчин натрію гідроксиду.

Дослід 1. Біуретова реакція.

1.1. У три пробірки налейте по 1 мл розчинів білка, казеїну та желатини, до кожної з них додайте по 1 мл розчину натрію гідроксиду і по 5 крапель розчину купруму сульфату. Яким стає забарвлення розчинів?

Поясніть отримані результати. Зробіть висновок.

1.2. Проведіть такий самий дослід з продуктами харчування:

- м'ясним або рибним бульйоном;
- відваром овочів;
- розталим морозивом, що розведено водою 1 : 6.

Дослід 2. Реакція Мілона.

У три пробірки налейте по 2 мл розчинів білка, казеїну та желатини, до кожної з них додайте декілька крапель реактиву Мілона і кип'ятіть. Спостерігайте зміну кольору реакційної суміші.

Поясніть отримані результати та зробіть висновки.

Дослід 3. Ксантопротеїнова реакція.

3.1. У три пробірки налейте по 1 мл розчинів білка, казеїну та желатини, до кожної з них додайте по 0,5 мл концентрованої нітратної кислоти та кип'ятіть протягом 30 с.

Поясніть отримані результати та зробіть висновки.

3.2. Помістіть у пробірку тертого шоколаду, прилийте 2 мл дистильованої води, струсіть декілька разів і відфільтруйте. З фільтратом проведіть ксантопротеїнову реакцію.

Дослід 4. Реакція Фоля

У три пробірки налейте по 1 мл розчинів білка, казеїну та желатини, 4–5 крапель розчину натрію гідроксиду та обережно нагрійте протягом 2 хв. Після охолодження додайте 1 краплю розчину плюмбуму ацетату.

Поясніть отримані результати та зробіть висновки.

Дослід 5. Реакція на фосфатовмісні білки

У три пробірки налейте по 1 мл розчинів білка, казеїну та желатини, 4–5 крапель розчину натрію гідроксиду та обережно грійте протягом 2 хв. Після охолодження додайте 2 мл молібдатного реактиву і кип'ятіть 2–3 хв.

Поясніть отримані результати та зробіть висновки.

Внесіть результати дослідів до табл. 11.2.

Таблиця 11.2 – Результати дослідів

№	Назва реакції	Матеріал дослідження	Реактив	Забарвлення розчину	Тип амінокислоти
1.	Біуретова				
2.	Мілона				
3.	Ксантопротеїнова				
4.	Фоля				
5.	Молібдатна				

11.5.2. Кількісний аналіз білків

Метод визначення вмісту білків оснований на біуретовій реакції та залежності інтенсивності забарвлення розчину від концентрації білків. Інтенсивність забарвлення визначається фотометричним методом за допомогою фотоелектроколориметра (ФЕК).

Матеріал дослідження: розчини білка з масовою часткою 0,25, 0,5 і 1,0 % та розчин невідомої концентрації; біуретов реактив.

Обладнання: штативи з пробірками; бюретки для розчинів білка та біуретова реактиву; ФЕК; кювети на 10 мм.

Дослід 6. Визначення концентрації розчину білка фотометричним методом.

У три сухі пробірки налейте по 1 мл розчинів білка з масовими частками 0,25; 0,5; 1 %, які використовують для побудови калібрувальної залежності. У четверту пробірку налейте 1 мл досліджуваного розчину білка невідомої концентрації.

У кожен пробірку додайте по 4 мл біуретова реактиву. Розчини в пробірках ретельно перемішайте та залиште на 20 хв за кімнатної температури для розвитку забарвлення.

Визначте екстинкцію (оптичну густину та коефіцієнт пропускання) отриманих розчинів на ФЕК в кюветах на 10 мм з зеленим (540 нм) або червоним (750 нм) світлофільтром. Як контрольний використовуйте розчин біуретова реактиву.

Побудуйте калібрувальний графік: по осі абсцис відкладіть відомі концентрації стандартних розчинів білка, по осі ординат – відповідні значення оптичної густини або коефіцієнту пропускання.

Визначте вміст білка у досліджуваному розчині за калібрувальним графіком, використовуючи значення оптичної густини або коефіцієнту пропускання цього розчину.

11.5.3. Осадження білків

Реактиви:

- **розчини білків:** 1 %-і розчини яєчного білка, желатини, казеїну;
- 5 %-і розчини феруму (III) хлориду, плюмбуму ацетату, купруму сульфату;

- розчини нітратної та сульфосаліцилової кислот, 5 %-й розчин ТХАК;
- ацетон, насичений розчин натрію хлориду;
- 4 %-й розчин казеїну в натрію ацетаті ($c = 0,2$ моль/л), розчин ацетатної кислоти ($c = 0,2$ моль/л);
- дистильована вода;

Дослід 7. Осадження білків солями важких металів.

У три пробірки налейте по 1 мл розчину білка і осадіть його, додаючи по краплях у першу пробірку розчин купруму сульфату, у другу – плюмбуму ацетату, у третю – феруму (III) хлориду. Що спостерігається у кожній пробірці? Скільки крапель кожного розчину витрачено на утворення осаду?

Додайте ще 15–20 крапель розчину купруму сульфату в першу пробірку. Що спостерігається? Поясніть отриманий результат. Зробіть висновок.

Дослід 8. Осадження білків кислотами.

8.1. Осадження мінеральними кислотами. У пробірку налейте 1 мл розчину нітратної кислоти. Нахилиючи пробірку під кутом 45° , обережно по стінці пробірки, щоб рідини не змішувались, влийте рівний об'єм розчину білка до утворення тонкого кільця.

8.2. Осадження органічними кислотами. У дві пробірки влийте по 1 мл білка, у першу додайте 6–8 крапель розчину сульфосаліцилової кислоти, у другу – 8–10 крапель розчину ТХАК. Чи утворюється в пробірках осад білка? Поясніть отримані результати. Зробіть висновок.

8.3. Налийте у пробірку трохи свіжого молока та додайте 1–2 краплі ацетатної або лимонної кислоти. Спостерігайте утворення білих пластівців, що є наслідком денатурації білків.

8.4 У теплоті молоко згортається під дією молочнокислих бактерій, внаслідок утворюється молочна кислота. Перевірте цей факт, додавши у сироватку (фільтрат скислого молока) універсального індикатору та визначте рН середовища.

Дослід 9. Осадження білка органічними розчинниками.

У пробірку влийте 0,5 мл розчину білка і додайте 1 мл ацетону. Що спостерігається? Додайте до пробірки по краплях насичений розчин натрію хлориду до випадіння осаду білка. Внесіть результати дослідів до табл. 11.3.

Таблиця 11.3 – Результати дослідів

Назва осаджувачів	Принцип методу	Характер та колір осаду
1. Солі важких металів: купруму сульфат плюмбуму ацетат феруму (III) хлорид		
2. Мінеральна кислота: нітратна		
3. Органічні кислоти: сульфосаліцилова ТХАК		
4. Органічний розчинник: ацетон		

Поясніть отримані результати. Зробіть висновок.

Дослід 10. Визначення ізоелектричної точки казеїну.

В ІЕТ білки найменш стійкі та легко коагулюють і випадають в осад. Тому для визначення ІЕТ необхідно знайти рН розчину, при якому спостерігається найсуттєвіше помутніння розчину білка.

Для приготування буферних розчинів з відомими значеннями рН налейте послідовно в 6 сухих пробірок реактиви відповідно до табл. 11.4.

Таблиця 11.4 – Результати дослідів

№ пробірки	Об'єми розчинів, мл			рН суміші	Ступінь помутніння
	CH ₃ COOH, 0,2 моль/л	H ₂ O	Розчин казеїну в CH ₃ COONa		
1	4,8	1,2	0,6	3,8	
2	2,4	3,6	0,6	4,1	
3	1,2	4,8	0,6	4,4	
4	0,6	5,4	0,6	4,7	
5	0,3	5,7	0,6	5,0	
6	0,2	5,8	0,6	5,3	

Розчини ретельно перемішайте та спостерігайте через 10–15 хв помутніння і утворення осаду. Відсутність помутніння занотуйте знаком "–", появу

муті – знаком "+", значне помутніння – декількома знаками "+". В якій пробірці рН відповідає ІЕТ казеїну ?

Поясніть результати дослідів та зробіть висновки.

Дослід 11. Визначення ізоелектричної точки альбуміну.

У 6 сухих пробірок налейте реактиви відповідно до табл. 11.5.

Таблиця 11.5 – Результати дослідів

№ пробірки	Об'єми розчинів, мл		рН суміші	Ступінь помутніння
	CH ₃ COOH, 0,2 моль/л	CH ₃ COONa, 0,2 моль/л		
1	1,9	0,1	3,4	
2	1,8	0,2	3,8	
3	1,4	0,6	4,4	
4	1,0	1,0	4,7	
5	0,6	1,4	5,1	
6	0,2	1,8	5,7	

Додайте по 1 мл 1-го розчину альбуміну і суміші ретельно перемішайте. Спостерігайте помутніння і утворення осаду. Занотуйте ступінь помутніння знаками "+" від 1 до 5. Для посилення коагуляції у кожен пробірник можна додати по 1 мл спирту. В якій пробірці рН відповідає ІЕТ альбуміну?

Поясніть результати дослідів та зробіть висновки.

Дослід 12. Вплив нагрівання та рН на осадження білка.

У п'ять пронумерованих пробірок влийте по 1 мл розчину білка.

- Вміст першої пробірки нагрійте на газовому пальнику. Що спостерігається?
- У другу пробірку додайте 2–3 краплі 1 %-го розчину ацетатної кислоти і нагрійте. Як змінюється стан розчину у пробірці?
- У третю пробірку додайте 3–4 краплі 10 %-го розчину ацетатної кислоти і нагрійте. Чи відбуваються зміни стану речовини у розчині навіть при кип'ятінні?
- У четверту пробірку додайте 2–3 краплі 10 %-го розчину ацетатної кислоти й 1 краплю насиченого розчину натрію хлориду. Занотуйте спо-

стереження.

- У п'яту пробірку додайте 3–4 краплі 10 %-го розчину натрію гідроксиду і нагрійте. Чи відбуваються зміни стану речовини у розчині навіть при кип'ятінні?

Внесіть результати дослідів до табл. 11.6.

Таблиця 11.6 – Результати досліду

№	Характер середовища	Зміна стану розчину	Форма існування молекули білка
1	Нейтральне		
2	Слабокисле (1% CH_3COOH)		
3	Кисле (10% CH_3COOH)		
4	Кисле (10% $\text{CH}_3\text{COOH}+\text{NaCl}$)		
5	Лужне (10% NaOH)		

Поясніть результати та зробіть висновки.

Дослід 13. Електрофорез білків на папері.

Сироватку рівномірно нанесіть на папір на відстані 5–9 см від катодного блоку у вигляді лінії поперек стрічки. Процес проводьте протягом 6 годин при градієнті напруги 3–8 В/см паперової стрічки. Режим електрофорезу: 0,45–0,50 мкА/см ширини стрічки, напруга 190–210 В. Після закінчення електрофоретичного розділення смужки паперу або плівки висушіть на повітрі, а потім у сушильній шафі при температурі 105–110 °С та профарбуйте (наприклад, бромфеноловим синім). Склад барвнику : 0,5 г бромфенолового синього і 10 г каломелю розчиняють у 1 л етанової кислоти з $\omega(\text{CH}_3\text{COOH})=0,5\%$.

Електрофореграми помістіть у барвник на 10–15 хв, а потім відмийте протягом 30 хв розчином етанової кислоти. Бромфеноловий синій забарвлює всі білки у темно-зелений колір. Після забарвлення на електрофореграмі з'являються 4 плями, які відповідають альбумінам і α -, β - і γ -глобулінам. Причому найшвидше до анода просуваються альбуміни, потім α -, а за ними – β - і γ -глобуліни. Часто γ -глобуліни залишаються на місці, або навіть зсуваються до катода внаслідок безперервного руху компонентів буферного розчину в електричному полі.

Інтенсивність забарвлення на отриманих смужках, які мають назву електрофореграми, або протеїнограми, відповідає концентрації окремих фракцій та визначається за допомогою фотоколориметрії. Для визначення співвідношення між фракціями білків стрічку розріжте по межах зафарбованих ділянок. Кожну фракцію помістіть в окремі пробірки та залийте розчином лугу $\omega(\text{NaOH}) = 0,01$ моль/л. Через 30 хв елюати колориметруйте на фоні контрольного розчину з екстракту незафарбованої ділянки електрофореграми. Підсумуйте значення екстинкцій кожної фракції, суму прийміть за 100 %, після чого визначте частку кожної фракції у складі білка.

На основі отриманих результатів побудуйте графіки кількісного співвідношення окремих фракцій, як надано на рис. 11.3.

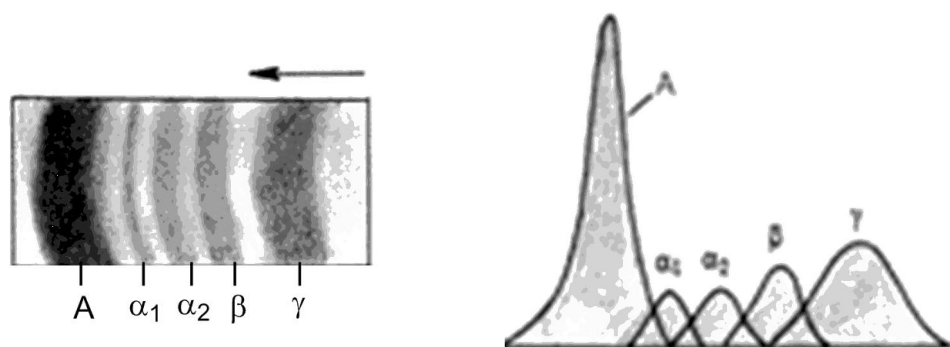


Рисунок 11.3 – Електрофореграма білків сироватки крові у нормі

11.6. Питання та вправи для контролю

1. Молекули білка, що знаходяться в буферній суміші, яка містить 80 мл 0,24 %-го розчину натрію гідрофосфату та 120 мл 2,84 %-го розчину натрію дигідрофосфату, при електрофорезі рухаються до катода. В якій області рН знаходиться ізоелектрична точка білка, якщо pK дигідрофосфат-іона становить 6,8?
2. Суміш гліцину, глютамінової кислоти та лізину розділяють електрофорезом на папері при $pH = 6$. Яка з наведених сполук зсувається до катода, яка – до анода, а яка не рухається?
3. Визначте ізоелектричну точку білка, константа дисоціації кислотної групи якого в 1600 разів більше константи дисоціації основної групи.
4. Ізоелектрична точка желатину становить 6,2. Знайдіть співвідношення констант дисоціації кислотної та основної груп білка.
5. Ізоелектрична точка казеїну становить 4,6. Знайдіть співвідношення констант дисоціації кислотної та основної груп білка.

6. До 1 л розчину гліцину з молярною концентрацією 1 моль/л в ізоелектричній точці додали 0,3 моль хлоридної кислоти. Яким є значення рН отриманого розчину?

7. Поліпептид фалоїдин – отруйна складова мухомора. Напишіть його структурну формулу, виходячи зі скороченої, в якій стрілки спрямовані від амінокислот, що беруть участь в утворенні пептидного зв'язку карбоксильною групою (зв'язок між триптофаном та цистеїном виникає за рахунок пірольного кільця й групи HS–)

Тре → три → 4-оксіпро → ала → цис → ілей → ала.

8. Напишіть структурні формули поліпептидів:

- аланіл-лейцил-серил-тирозин;
- гістидил-валіл-аргінін;
- валіл-лізил-гістидил-аргінін.

9. Визначте ізоелектричну точку білка, константа дисоціації основної групи якого в 2400 разів більше константи дисоціації кислотної групи.

10. Ізоелектрична точка альбуміну становить 5,8. Знайдіть співвідношення констант дисоціації кислотної та основної груп білка.

11. Складіть графічну формулу біполярного іона амінокислоти, наведеної у вашому варіанті табл. 11.7, та схему її дисоціації у кислому та лужному середовищі.

Таблиця 11.7 – варіанти завдань

Варіант	Амінокислота	Варіант	Амінокислота
1	лейцин	9	лізин
2	тирозин	10	аспарагін
3	глутамін	11	метіонін
4	цистеїн	12	валін
5	аланін	13	гістидин
6	аспарагінова	14	треонін
7	серин	15	аргінін
8	фенілаланін	16	глутамінова

12. Ізоелектрична точка білка дорівнює 6,8. Як буде мігрувати цей білок в зовнішньому електричному полі при значеннях рН = 5,8 і 7,8? Чи буде однаковою електрофоретична швидкість?

13. Напишіть структурну формулу поліпептиду лиз-гли-ала-глу. Вкажіть напрямки його руху при електрофорезі на папері при рН 1,9; 3,0; 6,5; 10.

14. В якому напрямку буде переміщуватись при електрофорезі молекула білка при рН 8, якщо константа дисоціації основної групи білка в 1800 разів менша відповідної величини кислотної групи.

15. В якому напрямку буде рухатися при електрофорезі молекула білка при рН 4, якщо константа дисоціації кислотної групи білка в 2700 разів менша відповідної величини основної групи.

16. Складіть рівняння реакцій одержання гліцину, виходячи з вуглецю та води.

17. Газометричний метод визначення α -амінокислот ґрунтується на реакції їх взаємодії з натрію нітратом (III) у кислому середовищі з утворенням α -гідроксикислот та азоту. Складіть рівняння відповідної ОВР та визначте молярну концентрацію гліцину, якщо при додаванні NaNO_2 до 100 мл його розчину виділяється 224 мл азоту.

18. Ізоелектрична точка білка дорівнює 6,2. В якому напрямку (до катода або анода) буде мігрувати цей білок в зовнішньому електричному полі при значеннях рН 5,4 и 7,4? Чи однаковою буде електрофоретична швидкість?

19. Ізоелектрична точка білка дорівнює 6,4. До якого з електродів буде мігрувати цей білок у зовнішньому електричному полі при значеннях рН 5,1 и 8,1? Чи буде однаковою електрофоретична швидкість?

20. Визначте ізоелектричну точку тетрапептиду, який складається з аланіну, серину, фенілаланіну, треоніну.

21. Скільки різних трипептидів можна синтезувати з амінокислот гліцину, аланіну, гістидину, якщо використовувати кожен амінокислоту тільки один раз. Напишіть структурну формулу одного з трипептидів. Дайте йому назву.

22. Трипептид глутатіон (глу-цис-глі) бере активну участь в окисно-відновних реакціях. Напишіть реакцію окиснення в структурній формі.

23. Напишіть реакції взаємодії амінокислоти, наведеної у вашому варіанті табл. 11.7 з такими речовинами :

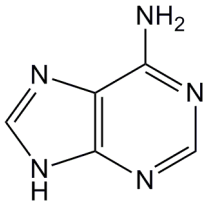
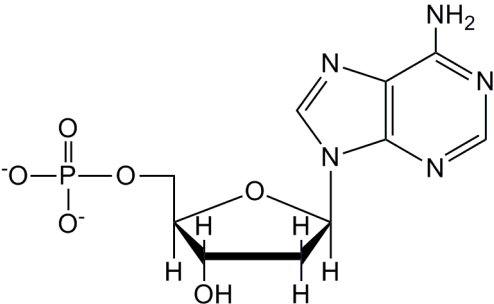
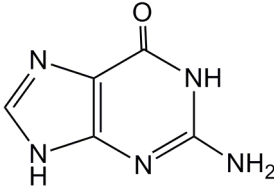
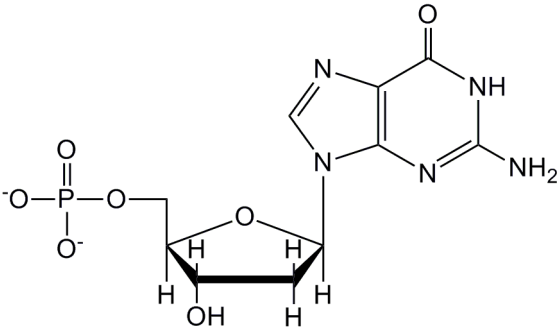
- натрію гідроксидом;
- етанолом;
- метаналем;
- амоніаком;
- гідроген хлоридом;
- аланіном.

РОЗДІЛ 12 НУКЛЕОТИДИ ТА НУКЛЕЇНОВІ КИСЛОТИ

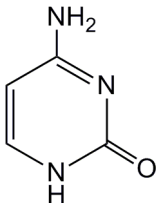
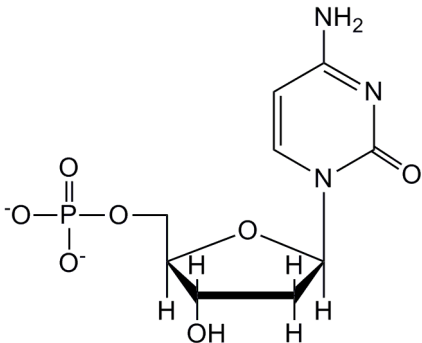
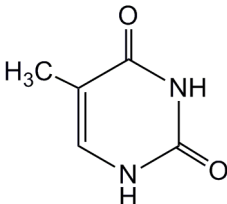
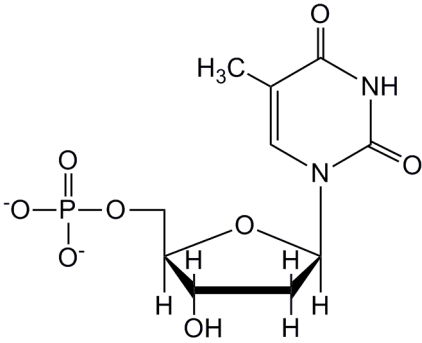
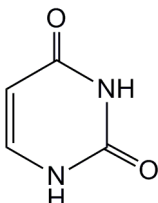
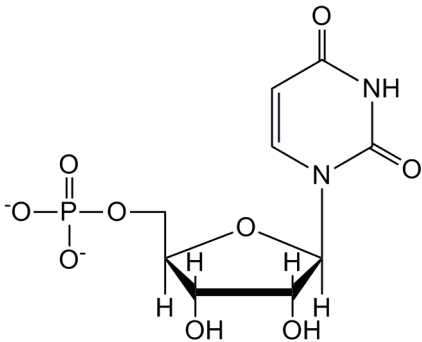
12.1. Структура та біологічна роль

Мононуклеотиди – це низькомолекулярні біоорганічні речовини, які складаються з нітрогенвмісної основи, моносахариду – рибози або дезоксирибози й залишків ортофосфатної кислоти. До нітрогенвмісних біологічно активних основ відносять гетероциклічні **пуринові** (аденін А, гуанін Г) і **піримідинові** (тимін Т, цитозин Ц, урацил У) похідні (табл. 12.1). Мононуклеотиди та їх похідні, такі як аденозинтрифосфат (АТФ), никотинамідаденіндинуклеотид (НАД), никотинаміддинуклеотидфосфат (НАДФ) (рис. 12.1) відіграють важливу роль в обміні речовин та енергетичній діяльності клітин.

Таблиця 12.1 – Нітрогенвмісні основи та мононуклеотиди

Основа	Мононуклеотид
1	2
 <p>Аденін</p>	 <p>Аденозинмонофосфат (АМФ)</p>
 <p>Гуанін</p>	 <p>Гуанозинмонофосфат (ГМФ)</p>

Продовження табл. 12.1

1	2
 <p>Цитозин</p>	 <p>Цитидинмонофосфат (ЦМФ)</p>
 <p>Тимін</p>	 <p>Тимідинмонофосфат (ТМФ)</p>
 <p>Урацил</p>	 <p>Уридинмонофосфат (УМФ)</p>

Нуклеїнові кислоти є полінуклеотидами, первинна структура яких визначається порядком з'єднання мононуклеотидів. Нуклеотиди в полінуклеотидному ланцюзі з'єднуються між собою 3'-5' або 5'-3'-фосфодіефірними зв'язками. **Рибонуклеїнова (РНК)** кислота містить у своєму складі моносахарид рибозу, а **дезоксирибонуклеїнова (ДНК)** – дезоксирибозу. Первинна

структура їх також відрізняється тим, що до складу РНК крім аденіна, гуаніна та цитозина входить урацил, а у ДНК – замість урацилу – тимін.

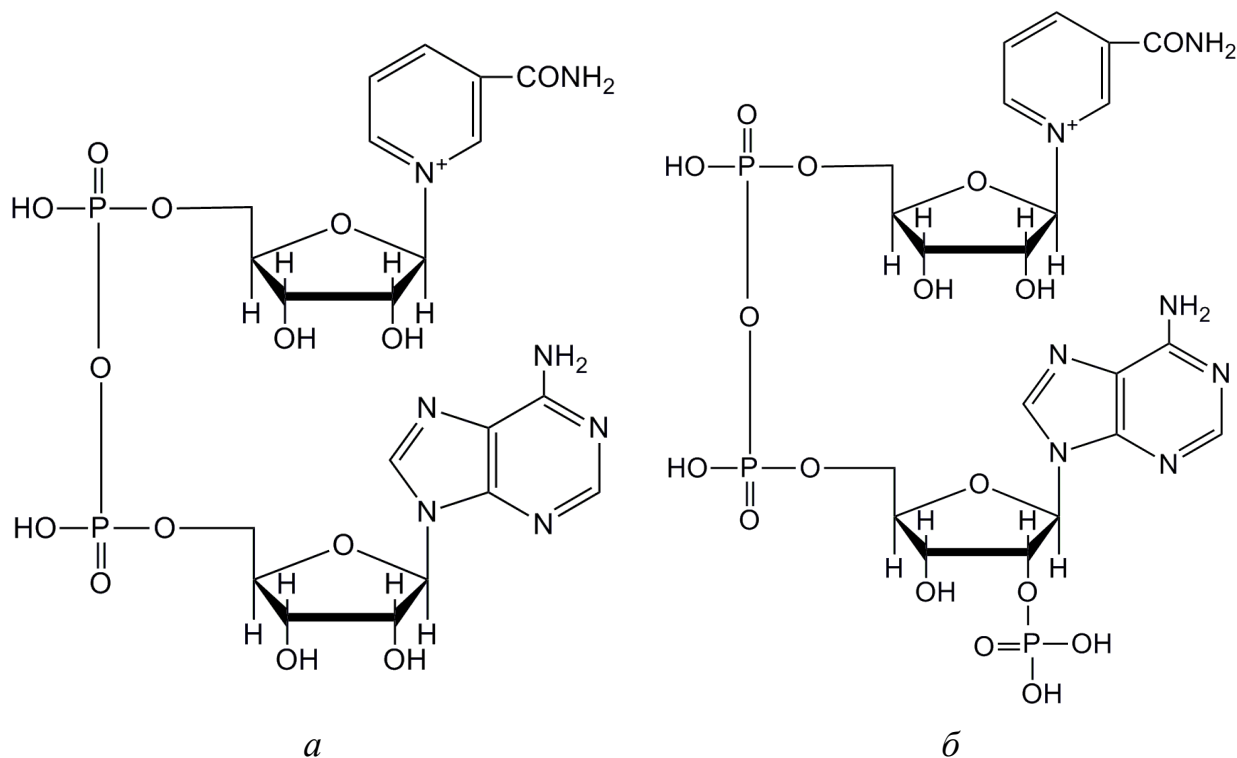


Рисунок 12.1 – Структура НАД⁺ (*a*) і НАДФ⁺ (*б*)

Вторинна біспіральна структура РНК є полінуклеотидним ланцюгом, який утворюється за рахунок взаємодії окремих комплементарних ділянок з утворенням водневих зв'язків між нітрогенвмісними основами (рис. 12.2). РНК поділяють на рибосомні (рРНК); транспортні (тРНК); матричні (мРНК), або інформаційні та вірусні, які в організмі виконують такі функції:

- **Рибосомні** РНК формують у рибосомах нуклеопротейнові комплекси з білками та утворюють структури для синтезу поліпептидних ланцюгів та його регулювання.
- **Транспортні** РНК вибірково зв'язують та транспортують білкові амінокислоти в рибосоми. Для транспортування кожної амінокислоти в клітині є хоча б одна специфічна транспортна РНК (т-РНК), що складається з 75–85 нуклеотидів. На даний момент ретельно вивчено шістдесят відкритих т-РНК і встановлено їх первинну структуру.
- **Матричні** або **інформаційні** РНК передають інформацію від ДНК до білок-синтезуючого апарату клітини в рибосомах.

- **Вірусні РНК** є носіями спадкової інформації вірусів.
- РНК є **біокатализаторами** та **регуляторами активності ДНК**.

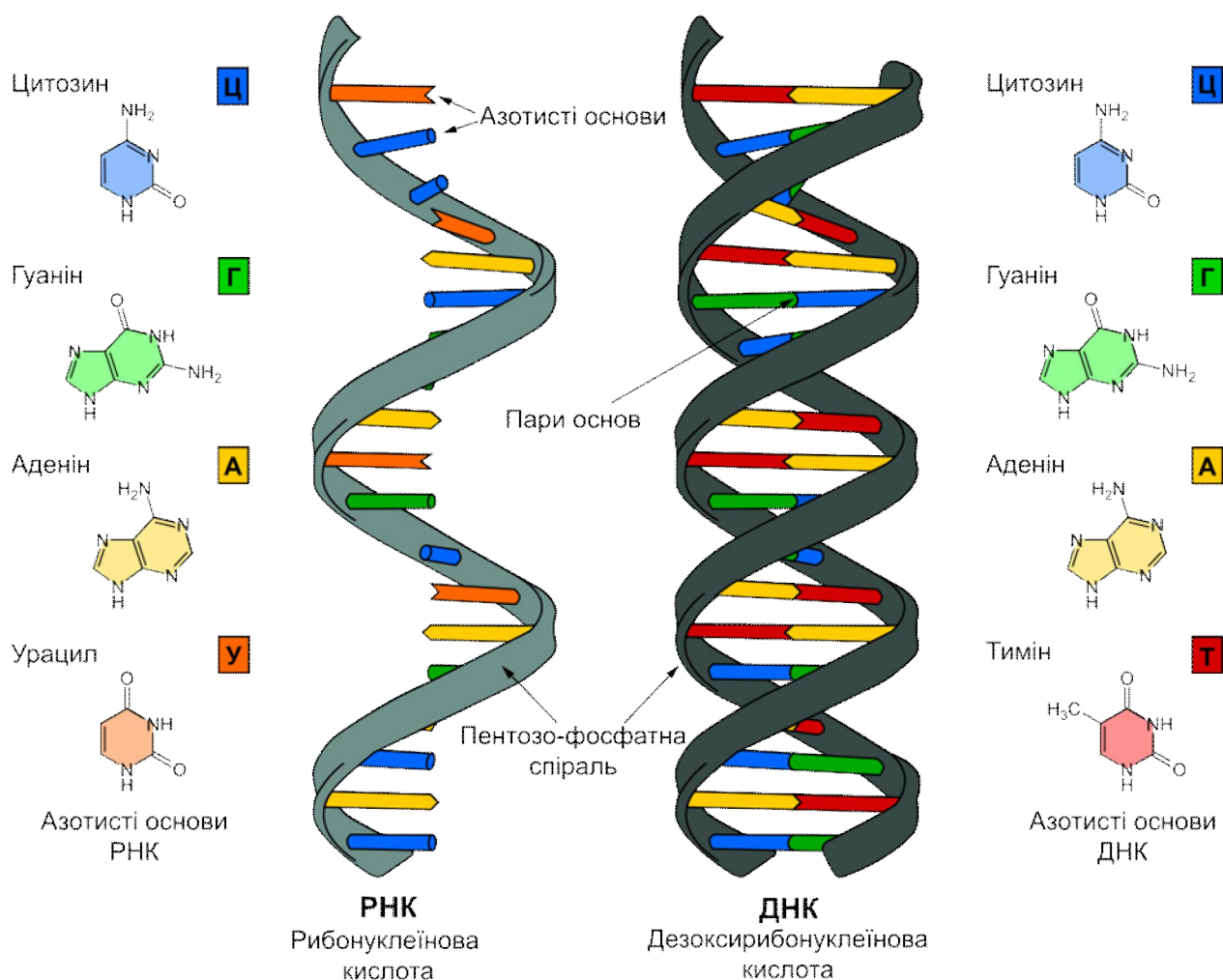


Рисунок 12.2 – Структура РНК і ДНК

Вторинна структура молекули ДНК – біспіральна, причому первинна структура однієї спіралі комплементарна другій. Обидва ланцюги полінуکلєотидів з'єднані водневими зв'язками та мають загальну вісь і строго визначене просторове розташування, а саме – основи розміщено всередині, а вуглеводневі радикали та залишки ортофосфатної кислоти – зовні. Важливе значення мають закономірності кількісного вмісту основ у ДНК та РНК, відомі як правило Чаргаффа:

1. Молярна частка пуринів $x(A + G)$ в молекулі ДНК дорівнює молярній частці піримідинів $x(C + T)$

$$x(A + G) = x(C + T) \text{ або } x(A + G) / x(C + T) = 1.$$

2. Кількість n аденіну і цитозину в молекулі ДНК дорівнює кількості гуаніну і тиміну

$$n(A + Ц) = n(Г + Т) \text{ або } n(A + Ц) / n(Г + Т) = 1.$$

3. Кількість залишків аденіну в молекулі ДНК дорівнює кількості залишків тиміну, а у такому самому співвідношенні знаходяться гуанін і цитозин: $n(A) = n(T)$, $n(Г) = n(Ц)$.

4. Співвідношення сум молярних часток $\frac{x(Г) + x(Ц)}{x(A) + x(Т)}$ в ДНК та

$\frac{x(Г) + x(Ц)}{x(A) + x(У)}$ в РНК є специфічним для різних організмів і може служити їх

важливою молекулярно-біологічною характеристикою. Це співвідношення називають **коефіцієнтом специфічності нуклеїнових кислот**.

В організмах людини, вищих тварин і рослин, більшості грибів домінують залишки А й Т, а в багатьох мікроорганізмах – Г і Ц нуклеотиди.

Структура ДНК обумовлює її біологічну роль та пояснює молекулярні механізми спадковості, мінливості та самовідтворення організмів. Розрізняють ядерні (хромосомні) ДНК, ДНК плазмід, хлоропластів, мітохондрій та вірусів. Молекули **ядерних ДНК** (як і всіх інших видів) містять основний обсяг інформації про всі спадкові ознаки організму. Їх функція – зберігання цієї інформації, забезпечення її експресії та рекомбінації, а також репродукція при поділі клітини та передача наступним поколінням організмів. Ділянки ДНК, які містять інформацію про первинну структуру індивідуальних молекул біоорганічних полімерів (РНК та білків), називають **генами**.

Денатурацію нуклеїнових кислот викликають: нагрівання до 343–373 К, змінення рН середовища, додавання сечовини $CO(NH_2)_2$.

Нуклеопротеїди – клас складних білків, які містять нуклеотиди. Виявлено два типи нуклеопротеїдів, що різняться між собою хімічним складом, розмірами молекул та фізико-хімічними властивостями: дезоксирибонуклеопротеїди (ДНП) і рибонуклеопротеїди (РНП). При кип'ятінні з розведеними кислотами нуклеопротеїди гідролітично розпадаються на частково гідролізований білок, нітрогенвмісні основи, моносахариди й ортофосфатну кислоту.

12.2. Дослідна частина

Для вивчення хімічного складу нуклеопротеїдів зручно користуватися дріжджевими клітинами. Продукти гідролізу можна виявити в гідролізаті за допомогою специфічних реакцій для кожної речовини.

Гідролізат пекарських дріжджів готують таким чином.

У велику пробірку (1,5x15 см) насипте 0,5 г пекарських дріжджів або 0,1 г сухих, залийте 4 мл 10 %-го розчину сульфатної кислоти. Пробірку закрийте корком з трубкою довжиною 25–30 см, що служить холодильником. Збовтайте і залиште у киплячій водянній бані на 1–1,5 год. Після цього рідину остудіть і відфільтруйте. У фільтраті виявіть продукти гідролізу нуклеопротеїдів: поліпептиди, пуринові й піримідинові основи, рибозу, дезоксирибозу й ортофосфатну кислоту.

Реактиви:

- 10 %-й розчин натрію гідроксиду, 1 %-й розчин купруму сульфату;
- концентрований амоніак, 1 %-й розчин аргентуму нітрату;
- 30 %-й розчин натрію гідроксиду, 7 %-й розчин купруму сульфату;
- молібденовий реактив (розчин амонію молібдату у нітратній кислоті).

Дослід 1. Біуретова проба на поліпептиди.

До 5 крапель гідролізату додайте 10 крапель розчинів натрію гідроксиду та купруму сульфату. Занотуйте колір розчину та зробіть висновки про наявність відповідної функціональної групи або речовини.

Дослід 2. Срібна проба на пуринові основи.

10 крапель гідролізату нейтралізуйте концентрованим амоніаком і додайте 5 крапель 1 %-го розчину аргентуму нітрату. Чи утворюється у пробірці пухкий світло-коричневий осад солей пуринових основ (аденіну, гуаніну)?

Дослід 3. Проба Троммера на рибозу і дезоксирибозу.

До 5 крапель гідролізату додайте 10 крапель 30 %-го розчину натрію гідроксиду і 5 крапель 7 %-го розчину купруму сульфату до появи помутніння, яке не зникає. Рідину перемішайте і верхній її шар нагрійте до кипіння. Що спостерігається в пробірці? Занотуйте спостереження та зробіть висновки про наявність відповідної функціональної групи або речовини.

Дослід 4. Молібденова проба на фосфатну кислоту.

До 10 крапель молібденового реактиву додайте 5 крапель гідролізату і кип'ятіть на відкритому вогні. Занотуйте спостереження та зробіть висновки про наявність відповідної функціональної групи або речовини.

12.3. Питання та вправи для контролю

1. Поясніть будову, властивості та біологічні функції пуринових основ.
2. Яку будову, структуру та біологічні функції мають РНК?
3. Поясніть будову, властивості та біологічні функції нуклеотидів.
4. Подайте класифікацію, поясніть будову та гідроліз нуклеїнових кислот.
5. Поясніть принципову різницю між РНК та ДНК.
6. Яка функціональна група і якої складової нуклеопротейдів дає позитивну реакцію на пробу Троммера?
7. До якого класу органічних речовин відносять рибозу та дезоксирибозу? Які функціональні групи входять до її складу?
8. Про наявність якої функціональної групи в складі нуклеопротейдів свідчить позитивна реакція на біуретову пробу?
9. Напишіть хімічні формули продуктів гідролізу: АМФ, ЦМФ, УМФ, ГМФ, ТМФ.
10. За допомогою одних і тих самих реактивів відрізнити гліцерин, розчини білка, дріжджів. Складіть рівняння відповідних реакцій.
11. До якого класу (моонуклеотидів або нуклеопротейдів) можна віднести речовину, якщо вона дає позитивні реакції Троммера, срібну та молібденову, а негативну реакцію на біуретовий реактив?
12. Які якісні реакції притаманні продуктам гідролізу:
 - АМФ, ЦМФ;
 - УМФ, ГМФ, ТМФ.
13. Які функціональні групи рибози та дезоксирибози дають позитивну реакцію Троммера при кімнатній температурі? Який візуальний ефект цієї реакції?
14. Якими якісними реакціями можна довести наявність у розчині РНК?
15. Якою якісною реакцією можна відрізнити нуклеотид від нуклеопротейду?
16. За допомогою одних і тих же реактивів відрізнити сахарозу, РНК, крохмаль. Складіть рівняння відповідних реакцій.

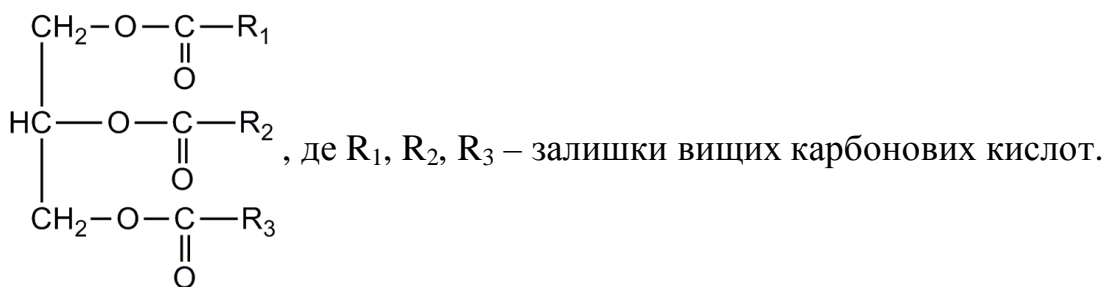
13.1. Будова та властивості

Ліпіди – складні ефіри багатоатомних спиртів й органічних або мінеральних кислот – різні за будовою та властивостями речовини, як правило, нерозчинні у воді, мають змінну розчинність в органічних розчинниках. За хімічним складом їх поділяють на декілька класів:

- **прості ліпіди** – нейтральні жири (тригліцериди); воски; стериди; ефіри ретинолу, кальциферолу і жирних кислот;
- **складні ліпіди** – фосфоліпіди; гліколіпіди; сульфоліпіди.

Похідними ліпідів є каротиноїди, терпеноїди, жиророзчинні вітаміни тощо.

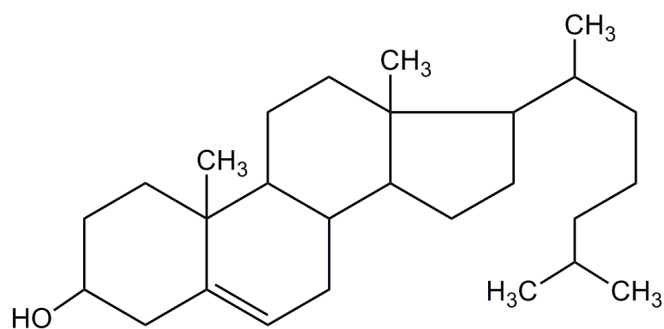
Нейтральні жири – це суміш складних ефірів гліцерину і вищих карбонових (жирних) кислот, причому останні мають парну кількість атомів карбону і можуть бути насиченими (стеаринова, пальмітинова) і ненасиченими (олеїнова, лінолева, ліноленова, арахідонова – есенціальні жирні кислоти) (табл. 13.1). Загальна структурна формула тригліцеридів є такою



Ненасичені карбонові кислоти, які входять до складу ліпідів, є біологічноактивними речовинами і відносяться до незамінних, раніше їх сукупність називали вітаміном F.

Воски є ефірами вищих одноатомних спиртів – монтанового ($\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{26}-\text{CH}_2\text{OH}$) і мирицилового ($\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{28}-\text{CH}_2\text{OH}$).

Стериди – складні ефіри, утворені поліциклічним одноатомним вторинним ненасиченим спиртом – холестерином



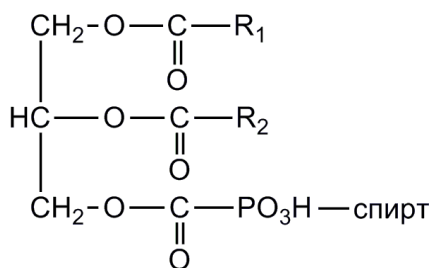
і вищими жирними кислотами.

Таблиця 13.1 – Вищі карбонові кислоти

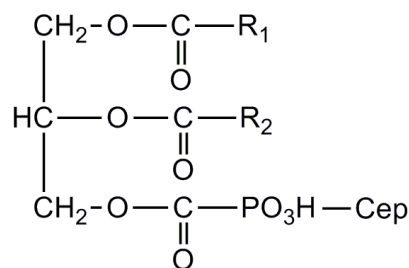
Назва	Формула	Знаходження
Насичені		
Масляна	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_2-\text{COOH}$	Коров'яче масло
Лауринова	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{10}-\text{COOH}$	—
Миристинова	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{12}-\text{COOH}$	—
Пальмитинова	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-\text{COOH}$	Пальмове масло
Маргаринаова	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{15}-\text{COOH}$	—
Стеаринова	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{16}-\text{COOH}$	Рослинні та тваринні жири
Ненасичені		
Олеїнова	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$	Рослинні та тваринні жири
Линолева	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4-(\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2)_2-(\text{CH}_2)_6-\text{COOH}$	Льняне масло, риба́чий жир
Линоленова	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-(\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2)_3-(\text{CH}_2)_6-\text{COOH}$	Льняне масло, риба́чий жир
Арахідонова	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_4-(\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2)_4-(\text{CH}_2)_2-\text{COOH}$	Коров'яче масло, тваринні фосфатиди, жири печінки

Фосфоліпіди поділяють на фосфогліцериди (лецитини, кефаліни, серинфосфатиди, ацетальфосфатиди) і фосфатиди-негліцериди, до складу яких, крім

спирту і жирних кислот, входять фосфатна кислота, а також нітрогенвмісні основи (холін, коламін), одноатомні спирти або амінокислоти, наприклад



Фосфогліцерид

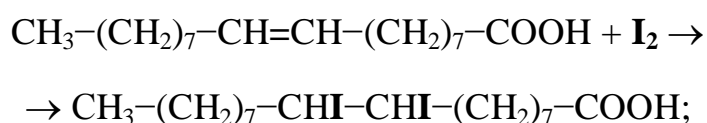


Фосфатидилсерин

Значна кількість ліпідів утворює в організмі комплекси з білками – *ліпопротеїди*, та сполуки з вуглеводами – *гліколіпіди*.

Кількісними характеристиками жирів є:

- Константа ненасиченості – **йодне число** – маса (мг) йоду, здатного прееднатися до 100 г жиру за місцем розриву подвійних зв'язків у молекулах ненасичених кислот



- **Число омилення** – маса (мг) калію гідроксиду, витраченого на нейтралізацію кислот, утворених при гідролізі 1 г жиру.

В організмі ліпіди виконують такі функції:

- **резервну** або **енергетичну** (тригліцериди) – при повному окисненні 1 г ліпиду вивільнюється близько 38,9 кДж (9,3 ккал) енергії, тому за рахунок жирів, що надходять із їжею, забезпечується в середньому 25–35 % енергії, необхідної людині на добу;
- **пластичну** або **структурну** (фосфоліпіди та інші ліпоїди) – у вигляді ліпопротеїдних комплексів входять до складу біологічних клітинних мембран та субклітинних структур (ядер, мітохондрій, лізосом, ендоплазматичної сітки), активують ряд мітохондріальних ферментів (наприклад, у ядрах клітин печінки, серця і деяких інших органів міститься 15–16 % сухої маси ліпідів, у мітохондріях – 21–30 %), нерозчинні у воді ліпіди зумовлюють міцність структур, до складу яких вони входять;

- **захисну** – утворюють прокладку під шкірою та навколо внутрішніх органів і таким чином захищають їх від механічних пошкоджень, переохолодження;
- **регуляторну** – багато біологічно активних речовин (статеві гормони, кортикостероїди, простагландини тощо) мають ліпідну природу; з жирами в організм надходять вітаміни груп А, О, Е, К, Р;
- **метаболічну** – ліпіди є основним джерелом ендогенної, метаболічної води, оскільки при окисненні 100 г жиру утворюється 101,1 г води.

Добова потреба організму людини в жирах складає 80–100 г, у тому числі 25 г рослинних, 5–6 г фосфатидів і 0,3–0,6 г холестерину. Дефіцит незамінних поліненасичених жирних кислот у продуктах є однією з причин порушення обміну холестерину, розвитку атеросклеротичного процесу. Екзогенний холестерин надходить з продуктами, а ендогенний синтезується в організмі (в печінці, нирках, надниркових залозах, артеріальній стінці) в кількості 0,8–2,0 г за добу. Холестерин та його ефіри містяться в крові та різних тканинах тварин і людини: у головному мозку (у білій речовині – 4–5 %), жировій тканині, печінці, жовчі (у жовчному камені – 90 %) тощо. Надлишок холестерину в організмі (холестериноз) є передумовою атеросклерозу, а недостатність холестерину (холестеринодефіцит) зумовлює ризик розвитку пухлинних та вірусних захворювань. Інтегральним критерієм вмісту ліпідів у крові є холестериновий коефіцієнт атерогенності (ХКА)

$$\text{ХКА} = \frac{\text{Холестерин}_{\text{загальний}} - \text{Холестерин}_{\text{ліпопротеїдів}}}{\text{Холестерин}_{\text{загальний}}}$$

У нормі ХКА становить у жінок 2,2, чоловіків – 2,5–3,5, новонароджених – 1, причому ХКА збільшується з віком, а при ішемічній хворобі серця його величина становить 4–6.

Транспорт ліпідів у водному середовищі, хоча вони є слабкорозчинними у воді, відбувається завдяки присутності амфіфільних (амфіпатичних) сполук (наприклад, фосфоліпідів), одна частина молекули яких є гідрофільною, а інша (залишки жирних кислот) – гідрофобною. У воді молекули фосфоліпідів спонтанно об'єднуються в упорядковані комплекси і внаслідок цього виникають ліпідні структури: подвійні шари, подібні до ліпідного ком-

поненту цитоплазматичних мембран, моношари та міцели. У таких структурах молекули фосфоліпідів зорієнтовані гідрофільною частиною зовні, а гідрофобною – усередину. Утворені полярні сполуки є **поверхневоактивними** або **емульгаторами**. Найбільша емульгуюча активність притаманна солям жовчних кислот, які разом із жовчю потрапляють у дванадцятипалу кишку.

Основним біологічним матеріалом, який застосовується для біохімічної діагностики порушень обміну ліпідів, є кров. Ліпідними компонентами крові є холестерин та його ефіри, триацилгліцероли, фосфоліпіди, неетерифіковані жирні кислоти. Три перших класи присутні лише в складі ліпопротеїнів, які утворюють стійкі колоїдні розчини і багатьма властивостями подібні до білків. Неетерифіковані жирні кислоти головним чином адсорбовані на альбуміні. Кількість загальних ліпідів – сума всіх ліпідів, що містяться в плазмі або в сироватці крові, в нормі становить 4–8 г/л. Гіперліпідемія (гіперліпемія) – збільшення концентрації загальних ліпідів у плазмі як фізіологічне явище проявляється через 1–3 год після вживання їжі. Концентрація ліпідів у крові змінюється при низці патологічних станів: у хворих на цукровий діабет (до 10–20 г/л), нефротичному синдромі (10–50 г/л), у хворих на біліарний цироз та гострий гепатит, при ожирінні, атеросклерозі, ішемічній хворобі серця, панкреатиті, зловживанні алкоголем.

13.2. Дослідна частина

Реактиви:

- жовч, розчин мила, розчин білка, 20 %-й розчин сахарози, рослинна олія; тваринні жири; вершкове масло; хлороформ, шоколад;
- 1 %-й розчин натрію гідрокарбонату, рослинна олія, дистильована вода, концентрована сульфатна кислота, розчин йоду молярною концентрацією 0,001 моль/л.

Дослід 1. Отримання емульсії жиру

У 5 пробірок налейте по 15 крапель дистильованої води, розведеної жовчі, розчинів білка, мила і натрію гідрокарбонату. У кожену пробірку додайте по 3–4 краплі рослинної олії й одночасно струсіть вміст усіх пробірок. У першій спостерігайте розшарування нестійкої емульсії на жир та воду, а в

інших – утворення емульсії. Емульгування жиру натрію гідрокарбонатом зумовлене утворенням мила внаслідок взаємодії з присутніми в жирі вільними кислотами.

Дослід 2. Якісна реакція на жовчні кислоти

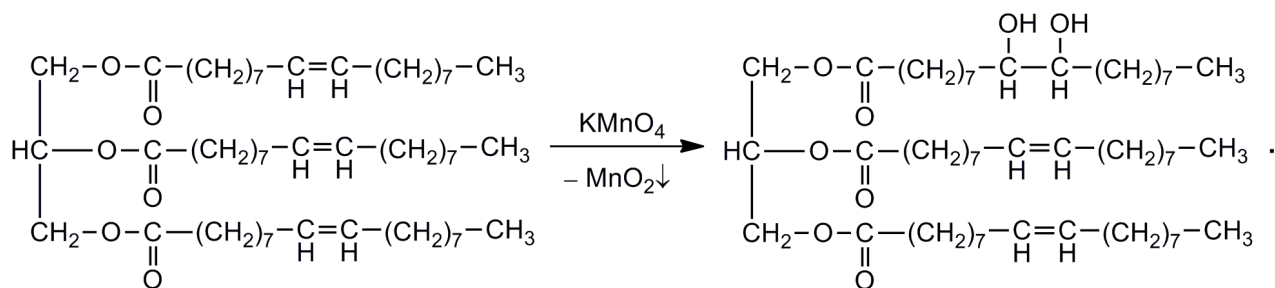
Реакція базується на утворенні забарвлених продуктів при взаємодії жовчних кислот з оксиметилфурфуролом, що утворюється з фруктози внаслідок гідролізу сахарози під дією концентрованої сульфатної кислоти.

У пробірку налейте 10–15 крапель жовчі, 1 краплю свіжого розчину сахарози і злегка струсіть. В іншу пробірку налейте 10–15 крапель сульфатної кислоти. Розчин, що містить жовч, нашаруйте на сульфатну кислоту. На межі розподілу утворюється осад жовчних кислот і з'являється червоно-фіолетове кільце, а при обережному струшуванні рідина набуває вишнево-червоного кольору.

Дослід 3. Визначення ненасичених кислот

3.1. У пробірки внесіть по 0,5 г досліджуваних жирів та розчиніть у 3 мл хлороформу. Відтитруйте розчином йоду до появи стійкого рожевого кольору. Зафіксуйте об'єм титранту та зробіть висновки щодо вмісту ненасичених кислот у зразках жирів.

3.2. Шматочок шоколаду оберніть фільтрувальним папером та натисніть на нього, щоб на папері з'явилися жирові плями. Помістіть на пляму каплю розчину калію перманганату. Внаслідок перебігу окисно-відновної реакції



утворюється бурий осад мангану (IV) оксиду.

13.3. Питання та вправи для контролю

1. Які якісні реакції характерні для продуктів, які утворюються при гідролізі ліпідів?

2. Напишіть формули складних ефірів:

- гліцерину і пальмітинової кислоти;
- гліцерину і стеаринової кислоти;
- гліцерину та олеїнової кислоти;
- лецитину;
- ацетальфосфатиду.

3. Складіть формули триглицеролів, виходячи з кислот, наведених у табл.13.2.

- До якого класу відноситься ця сполука? Яка її біологічна функція?
- Подайте схему гідролізу цієї сполуки;
- Наведіть рівняння якісних реакцій для визначення продуктів гідролізу

Таблиця 13.2 – Варіанти завдань

Номер варіанта	Кислоти – компоненти тригліцериду	
	Жирна	Мінеральна
1	Пальмітинова	Фосфатна
2	Олеїнова	—
3	Стеаринова	Фосфатна
4	Линолева	—
5	Арахідонова	Фосфатна
6	Миристинова	Фосфатна
7	Линоленова	—
8	Линолева, ліноленова	Фосфатна
9	Пальмітинова	—
10	Лауринова, арахідонова	Фосфатна
11	Пальмітинова, стеаринова	—
12	Лауринова	—

14.1. Загальні властивості ферментів

Ферменти – це біологічні каталізатори білкової природи, які забезпечують прискорення і координацію численних метаболічних процесів у живих організмах. Спільні ознаки, притаманні ферментам і неорганічним каталізаторам, полягають в тому, що вони:

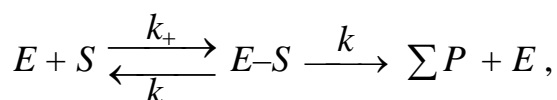
- прискорюють тільки термодинамічно можливі реакції;
- не витрачаються при реакції і не входять до складу кінцевих продуктів;
- не зміщують хімічної рівноваги, а тільки прискорюють її встановлення.

Ферменти за хімічною природою є простими і складними білками, а їх хімічна активність залежить від ступеню збереження нативної структури білка (первинної, вторинної та третинної), яка може бути втрачена під впливом денатуруючих агентів. Прості ферменти складаються тільки із залишків амінокислот, тому їх називають однокомпонентними, а складні містять також небілкову частину і є двокомпонентними. Білкову частину двокомпонентних ферментів називають **апоферментом**, небілкову – **коферментом** (біоорганічні сполуки) або **кофактором** (низькомолекулярні органічні сполуки або іони металів), а молекулу в цілому – **холоферментом**. Апофермент з кофактором утворюють іонні, водневі та, іноді, ковалентні та гідрофобні зв'язки різного ступеню міцності, тому коферменти здебільшого перебувають у вільному стані та з'єднуються з білковою частиною тільки в момент реакції. Оскільки один і той же кофермент може утворювати зв'язки з різними білками, саме апофермент визначає специфічність дії ферментів. Кофактори є донорами або акцепторами атомів і функціональних груп, які приєднують або відокремлюють від **субстрату** – речовини, яка бере участь у хімічних перетвореннях. Якщо небілкова частина ферменту міцно зв'язана з білковою і не

відділяється від неї при біохімічних перетвореннях, її називають **простетичною групою**.

Розглянемо **механізм дії ферментів**:

1. Фермент (E) розпізнає субстрат (S) й утворює з ним фермент-субстратний комплекс ($E-S$) за рахунок ковалентних, іонних, водневих або гідрофобних зв'язків, причому у цьому процесі бере участь лише частина молекули ферменту (6–12 пептидних зв'язків), яку називають **активним центром** (рис. 14.1). У $E-S$ комплексі змінюється структура субстрату (відбувається перерозподіл внутрішньомолекулярних зв'язків) так, що він стає реакційноздатним.
2. Руйнування $E-S$ комплексу супроводжується утворенням продуктів реакції $\sum P$ та вивільненням ферменту



де k_+ , k_- , k – константи швидкості реакцій утворення й руйнування фермент-субстратного комплексу відповідно.

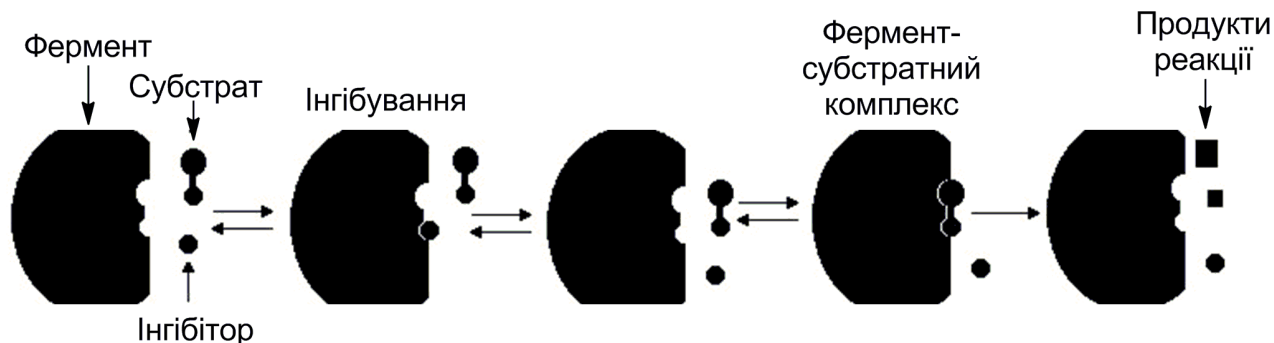


Рисунок 14.1 – Схема ферментативної реакції з утворенням фермент-субстратного комплексу або інгібування процесу

Головні **властивості ферментів**:

- **специфічність** – кожний фермент діє на певний субстрат (*абсолютна*) або групу субстратів, подібних за структурою (*відносна*), або стереоізомер (*стереохімічна*), що зумовлено відповідністю структури активного центру ферменту та субстрату;

- **термолабільність** – оптимальною для ферментів виявляється температура 37–45 °С, що пов'язано зі збереженням структури активного центру;
- **залежність** активності ферменту від **pH** середовища пояснюється утворенням водневих, ефірних, іонних зв'язків при формуванні його активного центру, тому для кожного ферменту існує вельми вузький інтервал pH, у межах якого його активність максимальна;
- зміна активності в присутності **активаторів** та **інгібіторів** витікає зі специфічності дії ферментів;
- вплив **співвідношення концентрацій ферменту і субстрату** на швидкість ферментативної реакції, обумовлений механізмом їх дії та явищем насичення фермента субстратом, відбиває рівняння Міхаеліса-Ментен

$$v = \frac{v_{\max} c_S}{K_M + c_S}, \quad (14.1)$$

де v – швидкість розпаду фермент-субстратного комплексу;

v_{\max} – максимальна швидкість реакції при насиченні ферменту субстратом;

c_S – концентрація субстрата;

$K_M = \frac{k_- + k}{k_+}$ – константа дисоціації фермент-субстратного комплексу.

При низьких концентраціях субстрату ($K_M \gg c_S$) $v = \frac{v_{\max} c_S}{K_M}$; при надто

високих ($c_S \gg K_M$) – $v \approx v_{\max}$; а, якщо $K_M = c_S$, $v = v_{\max}/2$ (рис. 14.2).

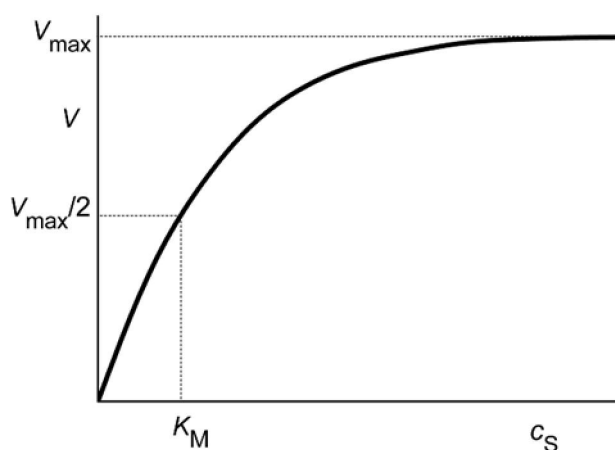
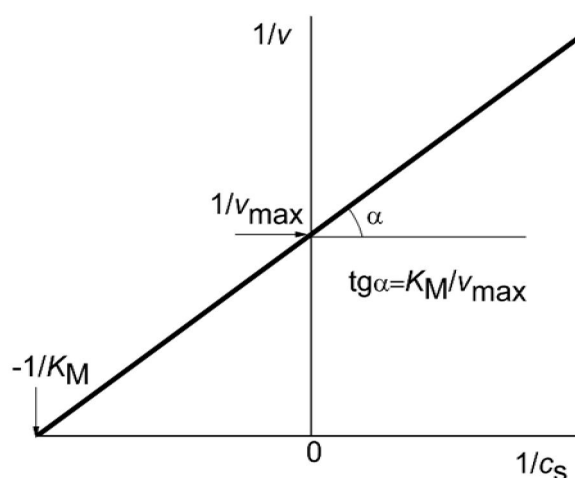


Рисунок 14.2 – Залежність швидкості ферментативної реакції від концентрації субстрату

При максимальній швидкості v_{\max} концентрація фермент-субстратного комплексу c_{E-S} дорівнює концентрації ферменту c_E ($c_{E-S} = c_E$), тому $v_{\max} = kc_E$. Для визначення параметрів рівняння (14.1) використовують графічну інтерпретацію концентраційної залежності швидкості ферментативних реакцій в координатах $1/v$; $1/c_S$ (рис. 14.3). Характеристикою активності ферменту є **міжнародна одиниця (МО)** – кількість ферменту, що каталізує перетворення 1 мікромоля (мкмоль) субстрату (у стандартних умовах) на продукт реакції за 1 хв з розрахунку на 1 г тканини. **Питома активність** – це число одиниць ферментативної активності на 1 мг білка-фермента. Міжнародний біохімічний союз запропонував як одиницю активності **катал (кат)**. 1 кат – кількість ферменту, що каталізує перетворення 1 моля субстрату на продукт реакції за 1 с, отже $1 \text{ кат} = 6 \cdot 10^7 \text{ МО}$. Кількість молекул субстрату, що перетворюються на продукт однією молекулою ферменту за одиницю часу при повному насиченні ферменту субстратом, називають **числом обертів ферменту** або **молярною активністю**. Наприклад, одна молекула каталази еритроцитів здатна розщепити 44000 молекул гідроген пероксиду за 1 с.

Рисунок 14.3 – Графічна інтерпретація концентраційної залежності швидкості ферментативних реакцій



Всі ферменти поділяють на класи за типом каталізуємих реакцій:

1. **Оксидоредуктази** прискорюють окисно-відновні реакції.
2. **Трансферази** каталізують реакції переносу окремих груп атомів з однієї молекули на іншу.
3. **Гідролази** прискорюють гідролітичне (за участю води) розщеплення молекул: ліпази – гідроліз ефірних зв'язків ліпідів, фосфатази – гідроліз фосфатних етерів, амілази, пектінази – гідроліз вуглеводів, уреази –

розпад сечовини до кінцевих продуктів (NH_3 і CO_2).

4. **Ліази** каталізують реакції негідролітичного (без участі води) розщеплення молекул шляхом розриву зв'язків C–C, C–N, C–O.
5. **Ізомераз**и прискорюють структурні перебудови молекули, що приводить до утворення ізомерів.
6. **Лігази**, або **синтетази** каталізують синтез біоорганічних сполук за рахунок енергії АТФ, наприклад, карбоксилази забезпечують приєднання до молекул CO_2 , тобто збільшення карбонового ланцюга.

14.2. Дослідна частина

Реактиви:

- 0,5 %-й розчин крохмалю;
- 0,1 %-й розчин йоду в калію йодиді;
- 10 %-й розчин натрію гідроксиду;
- 5 %-й розчин купруму сульфату;
- дистильована вода;
- розчини Na_2HPO_4 і KH_2PO_4 молярною концентрацією еквіваленту 0,1 моль/л;
- ацетатна та хлоридна кислоти, питна сода;
- 1 %-і розчини натрію хлориду, купруму сульфату, формальдегіду;
- розчини аргентуму хлориду, феруму (III) хлориду;
- 0,02 5-й розчин метиленового синього;
- пірогалол.

Дослід 1. Дослідження гідролізу крохмалю під дією амілази слини.

Амілаза каталізує гідроліз крохмалю, який проходить через стадії утворення декстринів, а потім мальтози. У присутності йоду крохмаль утворює сполуки синього кольору, декстрин – фіолетового, червоно-бурого або жовтогарячого, а мальтоза забарвлення не дає, тому її визначають пробою Троммера.

Для одержання розведеної слини ротову порожнину злегка прополощіть водою, наберіть нову порцію дистильованої води і знов прополощіть нею рот протягом 1–2 хв, після чого зберіть рідину у пробірку і проведіть аналіз.

На штатив поставте 10 пробірок і налейте у кожен по 2 мл дистильованої води та додайте по 1 краплі розчину йоду. В окрему пробірку налейте 5

мл розчину крохмалю, додайте 1 мл розведеної слини та перемішайте вміст пробірки скляною паличкою. Спостерігайте появу опалесценції.

Кожні 60 с з цієї пробірки відбирайте по 0,5 мл рідини и вливайте по черзі в заготовлені пробірки з розчином йоду. Якщо розчин у першій пробірці після додавання ферменту з субстратом змінив колір на фіолетовий або червоний, то інтервал скоротіть до 30 с. Якщо чергова проба не змінює забарвлення розчину йоду, гідроліз крохмалю вважають закінченим і реєструють час. Спостерігають зникнення опалесценції розчину в процесі гідролізу.

Через 10 хв після початку досліду проведіть пробу Троммера: до вмісту останньої пробірки додайте однаковий об'єм розчину натрію гідроксиду і 5–7 крапель розчину купруму сульфату та перемішайте до зникнення помутніння; верхню частину пробірки обережно нагрійте до кипіння. Що спостерігається у пробірці? Поясніть отриманий результат, зробіть висновки.

Дослід 2. Дослідження кількісних характеристик активності амілази слини.

Кількісно каталітичну активність ферменту амілази можна оцінити за методом Вольгемута. Метод заснований на визначенні найменшої кількості амілази (при максимальному розведенні слини), що повністю розщеплює увесь крохмаль. Активність амілази слини визначають об'ємом (мл) розчину з масовою часткою крохмалю 0,1 %, який розщеплюється 1мл нерозведеної слини при температурі 38 °С впродовж 50 хвилин. У нормі каталітична активність амілази слини складає 160–320 одиниць.

У 10 пробірок налейте по 1мл води. В першу з них додайте 1 мл слини, що розведена у 10 разів. Ретельно перемішайте вміст пробірки і перенесіть 1 мл суміші у другу пробірку. Вміст другої пробірки також перемішайте і 1 мл суміші перенесіть у третю пробірку, Продовжуйте аналогічні дії до десятої пробірки, з якої потім вилийте 1 мл суміші.

У всі пробірки додайте по 1 мл води та по 2 мл 0,1 %-го розчину крохмалю. Перемішайте усі суміші, струсніть пробірки та помістіть їх в термостат при 38 °С на 30 хвилин. Після інкубації пробірки остудіть холодною водою та додайте в них по 1 краплі 0,1 %-го розчину йоду і перемішайте. При перебігу реакції з йодом рідина у пробірках забарвлюється у жовтий (мальтоза), помаранче-

вий (ахродекстрини), червоний (еритродекстрини), фіолетовий (амілодекстрини) та синій (крохмаль) кольори. Експериментальні дані занесіть у табл. 14.1.

Таблиця 14.1 – Результати дослідів

Номер пробірки	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Розведення слини (1/n)	$\frac{1}{20}$	$\frac{1}{40}$	$\frac{1}{80}$	$\frac{1}{160}$	$\frac{1}{320}$	$\frac{1}{640}$	$\frac{1}{1280}$	$\frac{1}{2560}$	$\frac{1}{5120}$	$\frac{1}{10240}$
Забарвлення розчину										

Відмітьте останню пробірку з жовтим забарвленням, в якій гідроліз крохмалю пройшов повністю і зробіть розрахунки, склавши пропорцію:

(1/n) мл слини розщеплює 2 мл розчину крохмалю

1 мл слини розщеплює x мл розчину крохмалю;

де 1/n – розведення слини в останній пробірці з жовтим забарвленням.

Тобто, 1 мл нерозведеної слини розщеплює за 30 хвилин при 38 °C x мл 0,1 %-го розчину крохмалю. Активність амілази слини записується таким чином:

$$A (38^{\circ} \text{C} / 30 \text{ хвилин}) = x \text{ одиниць.}$$

Визначте залежність активності амілази слини від таких чинників:

- вид зубної пасти;
- вид жувальної гумки;
- склад їжі;
- паління.

Дослід 3. Дослідження термолабільності амілази слини.

У пробірку налейте 2 мл розведеної слини, кіп'ятіть протягом 2 хв, після чого охолодіть.

В три пробірки налейте по 5 мл розчину крохмалю, потім у пробірку 1 додайте кіп'ячену слину, а в пробірки 2 і 3 – по 2мл некіп'яченої. Пробірку 2 поставте на 10 хв у водяну баню за температури 37 °C, а 3 – у холодну воду на такий же час. Після інкубації вміст кожної пробірки розділіть порівну. До половини розчинів з кожної пробірки додайте по 3–5 крапель розчину йоду, а для проб, що залишилися, проведіть реакцію Троммера.

Оформіть результати дослід у табл. 14.2. Зробіть висновки щодо впливу температури на активність амілази.

Таблиця 14.2 – Результати дослід

Номер пробірки	Температура інкубації, °C	Забарвлення з йодом	Проба Троммера
1	100		
2	37		
3	0		

Цей дослід можна проводити інакше. Ротову порожнину 1 хвилину прополощіть дистильованою водою. Розчин слини профільтруйте, змішайте з рівною кількістю розчину крохмалю та помістіть у водяну баню з температурою 40 °C. Через деякі проміжки часу беріть проби, додавайте по декілька крапель йоду та спостерігайте зміну забарвлення.

Дослід 4. Вплив рН середовища на активність амілази слини.

Оптимум рН для амілази слини визначають при її взаємодії з крохмалем при різних значеннях рН середовища за ступенем гідролізу крохмалю.

4.1. У 8 склянках приготуйте по 10 мл буферних сумішей зі значеннями рН, наведеними у табл. 14.3, для чого змішайте відповідні об'єми розчинів Na_2HPO_4 і KH_2PO_4 .

Таблиця 14.3 – Значення рН буферних розчинів

рН буферу	$V(\text{Na}_2\text{HPO}_4)$, мл	$V(\text{KH}_2\text{PO}_4)$, мл	рН буферу	$V(\text{Na}_2\text{HPO}_4)$, мл	$V(\text{KH}_2\text{PO}_4)$, мл
5,59	0,5	9,5	6,81	5,0	5,0
5,91	1,0	9,0	6,98	6,0	4,0
6,24	2,0	8,0	7,42	9,0	1,0
6,47	3,0	7,0	8,04	9,5	0,5

У 8 пробірок налейте по 2 мл розчину крохмалю та додайте у кожную з них по 2 мл буферних сумішей з різними значеннями рН і по 1 мл розведеної слини. Після інкубації протягом 10 хв вміст кожної пробірки розділіть порівну. До половини розчинів з кожної пробірки додайте по 3–5 крапель розчину

йоду, а для проб, що залишилися, проведіть реакцію Троммера. Порівняйте забарвлення розчинів у пробірках та визначте ступінь гідролізу крохмалю.

Оформіть результати дослід (табл. 14.4). Зробіть висновки щодо впливу рН на активність амілази та визначте оптимальне значення рН.

Таблиця 14.4 – Результати дослід

Номер проби	1	2	3	4	5	6	7	8
рН середовища	5,6	5,9	6,2	6,5	6,8	7,0	7,4	8,0
Забарвлення з йодом								
Проба Троммера								

4.2. Залежність активності амілази слини від кислотності середовища.

У дев'ять пробірок налейте по 5 мл крохмалю. Додайте в них ацетатної кислоти, питної соди або води за схемою, що надана у табл. 14.5. Вміст кожної пробірки перемішайте та внесіть в них по 10 крапель розведеної слини.

Таблиця 14.5 – Схема проведення дослід

Номера пробірок	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Крохмаль	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Ацетатна кислота	+			+			+		
Питна сода		+			+			+	
Вода			+			+			+
Слина	+	+	+	+	+	+	+	+	+

Через 10 хвилин в пробірки 1, 2, 3 додайте 1–2 краплі йоду та перемішайте суміш. Спостерігайте за зміною забарвлення. Ще через 15 хвилин додайте таку ж кількість розчину йоду у пробірки 4, 5, 6, а ще через 10 хвилин в останні пробірки. Спостерігайте зміну забарвлення розчинів по мірі руйнування крохмалю амілазою слини. Зробіть висновок, у якому середовищі – кислому, нейтральному або лужному, активність амілази більше.

Дослід 5. Вплив активаторів і інгібіторів на активність амілази слини.

Слину розведіть у 5 разів. У три сухі пробірки налейте: в першу – 1 мл дистильованої води, у другу – 0,8 мл води і 0,2 мл 1 %-го розчину натрію хлориду, а у третю – 0,8 мл води і 0,2 мл 1 %-го розчину купруму сульфату. В

усі пробірки додайте по 1 мл розчину слини, перемішайте і додайте по 0,5 мл розчину крохмалю, знов перемішайте. Через 5 хв інкубації візьміть пробу з кожної пробірки та проведіть реакцію з розчином йоду, занесіть результати до табл. 14.6. Пробу повторюйте кожні 5 хв.

Таблиця 14.6 – Результати досліду

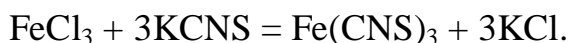
Фермент	Субстрат	Час дії ферменту, хв	Забарвлення з йодом у пробірках		
			1 (H ₂ O)	2 (NaCl)	3 (CuSO ₄)
Амілаза	Крохмаль	5			
		10			
		15			

Зробіть висновки щодо характеру впливу натрію хлориду та купруму сульфату на активність амілази.

Дослід 6. Визначення неорганічних іонів у складі слини.

Слину об'ємом 1 мл помістіть у пробірку та розведіть тричі водою. Відлийте половину розчину у другу пробірку і додайте декілька крапель розчину аргентуму нітрату. Спостерігайте випадіння білого осаду, що частково розчинюється в ацетатній кислоті. Результати досліду свідчать, що розчин слини містить залишки хлоридної та фосфатної кислот.

Другу частину розчину слини підкисліть розведеною хлоридною кислотою і додайте декілька крапель розчину феруму (III) хлориду. Спостерігайте появу червоно-бурого забарвлення внаслідок перебігу реакції та утворення в розчині феруму роданіду



Одночасно білки, які містяться в слині, можуть випадати в осад, що не заважає перебігу кольорової реакції. Результати досліду свідчать, що в розчині слини є солі роданідної кислоти. У науковій літературі немає однозначної відповіді, звідки в слині людини роданіди. Припускають, що вони мають рослинне походження, тому що є дані про присутність цих речовин у цибулі, кабачках, гірчиці. Є відомості, що в слині курців та вегетаріанців рівень роданідів декілька вищий, тому перевірте наявності роданідів у слині

від складу їжі людини та паління. Доведіть експериментально, що в слині людей, які палять, мало амілази, але багато роданідів.

Дослід 7. Визначення білків та вуглеводів у складі амілази слини.

Підготовка муцину: до 5 мл слини, перемішуючи скляною паличкою, додайте декілька крапель оцтової есенції. На паличці утворюється біла речовина – муцин, що збільшує в'язкість слини та сприяє утворенню піни. По частині муцину помістіть у пробірки, проведіть біуретову та ксантопротеїнову реакції. Решту муцину піддайте пробі на вуглеводи за реакціями Троммера або Мілоша. Зробіть висновок про присутність у муцині білкових та вуглеводних частин.

Дослід 8. Виявлення оксидоредуктаз у біологічних об'єктах.

Оксидоредуктази – це великий клас ферментів 1-го класу (за міжнародною класифікацією ферментів, КФ), що каталізують окисно-відновні реакції. Функція цих ферментів пов'язана з одного боку, з генерацією енергії в організмах, а з другого, з окисненням тканинних субстратів: глюкози, молочної кислоти, вищих жирних кислот та ін. До цього класу відносять дегідрогеназу, назва якої означає "відбираючий (що відбирає) гідроген". У природних умовах роль дегідрогенази зводиться до передачі двох атомів гідрогену від тканинних субстратів, які є їх донорами, до никотинамідаденіндинуклеотиду (НАД) – акцептора атомів гідрогену. Таким чином, цей фермент бере участь у складному ланцюзі редокс-реакцій в організмі.

Іншими розповсюдженими ферментами є оксидаза та пероксидаза, які каталізують окиснення фенольних сполук (пірогалол, гідрохінон та ін.) за рахунок кисню, гідрогену пероксиду. Але діють ці ферменти по різному: оксидази каталізують окиснення органічних сполук киснем, а пероксидаза – за рахунок гідроген пероксиду. Тобто пероксидаза видаляє надлишок гідрогену пероксиду і одночасно окислює поліфенольні речовини у хіноїдні сполуки, які забарвлені у червоний, коричневий або чорний кольори. Тому за появою цих кольорів у дослідній пробі можна зробити висновок про присутність (наявність) в ній пероксидази. Найбільший вміст пероксидази відзначено у коріннях хрону, капусти та картоплі.

8.1. Визначення дегідрогенази у молоці. У дві пробірки налийте по 1–2 мл молока; вміст однієї пробірки прокип'ятіть для інактивації ферменту та

остудіть. В обидві пробірки додайте по 0,3–0,5 мл 1 %-го розчину формальдегіду і по 2–3 краплі 0,02 %-го розчину метиленового синього. Реакційну суміш перемішайте та помістіть пробірки у водяну баню при 70⁰ С. Через 5–10 хвилин спостерігайте знебарвлення метиленового синього в одній з пробірок, внаслідок відновлення його під дією дегідрогенази. Її роль складається у передачі двох атомів гідрогену від формальдегіду до метиленового синього. Зробіть висновок, як впливає термічна обробка молока на активність ферментів, що містяться в ньому.

8.2. Визначення пероксидази у рослинних речовинах. Картоплю або капусту масою 5–10 г розітріть з 10–15 мл води та відфільтруйте. У дві пробірки налейте по 1–2 мл фільтрату; вміст однієї пробірки прокип'ятіть (для чого?). В обидві пробірки додайте 1–2 мл 2 %-го розчину фенольного субстрату (пірогалолу, гідрохінону, резорцину) і перемішайте. Через 1–2 хвилини спостерігайте зміну кольору в одній з пробірок та поясніть отримані результати.

Капусту масою 20 г розітріть, відіжміть сік, а потім розведіть його водою у 10 разів. Внесіть у 6 пробірок реакційні суміші за схемою (табл. 14.7).

Повторіть дослід з яблучним соком, що розведений водою у 2 рази та заповніть результати у вигляді табл. 14.8.

Таблиця 14.7 – Дослідження наявності ферментів у соку капусти

Номера пробірок					
1	2	3	4	5	6
Сок 1 мл	Сок 1 мл	Сок 1 мл	Сок 1 мл	Вода 1 мл	Вода 1 мл
Кип'ятіння	Кип'ятіння	—	—	—	—
Гідрохінон декілька кристаликів					
H ₂ O 5 крапель	H ₂ O ₂ 5 крапель	H ₂ O 5 крапель	H ₂ O ₂ 5 крапель	H ₂ O 5 крапель	H ₂ O ₂ 5 крапель
Забарвлення					
немає	немає	немає	швидко	немає	поступове
Інактивація ферментів		Відсутність оксидази	Наявність пероксидази	—	Окиснення гідрохінону

Таблиця 14.8 – Дослідження наявності ферментів у яблучному соку

Номера пробірок					
1	2	3	4	5	6
Сок 1 мл	Сок 1 мл	Сок 1 мл	Сок 1 мл	Вода 1 мл	Вода 1 мл
Кип'ятіння	Кип'ятіння	–	–	–	–
Гідрохінон декілька кристаликів					
H ₂ O 5 крапель	H ₂ O ₂ 5 крапель	H ₂ O 5 крапель	H ₂ O ₂ 5 крапель	H ₂ O 5 крапель	H ₂ O ₂ 5 крапель
Забарвлення					
немає	немає	виникає після струшування пробірки	швидко	поступове після струшування пробірки	поступове
Інактивація ферментів		Наявність оксидази	Наявність пероксидази	Окиснення гідрохінону	Окиснення гідрохінону

14.3. Питання та вправи для контролю

1. До якого типу хімічних сполук належать ферменти?
2. Що можна сказати про хімічну природу коферментів?
3. Подайте визначення таких понять, як каталізатор, фермент, кофермент, апофермент, холофермент, простетична група ферменту, активатор, інгібітор, субстрат.
4. Наведіть класифікацію ферментів та типи біохімічних реакцій за їх участю.
5. За рахунок чого ферменти прискорюють хімічні реакції в організмі?
6. Які чинники впливають на активність ферментів?
7. В чому полягає головна відмінність ферментів від небіологічних каталізаторів?
8. Які принципи дії небіологічних каталізаторів вам відомі?
9. Чому рН середовища суттєво впливає на активність ферментів?
10. В чому полягає специфічність дії ферментів?
11. Подайте приклад оксидоредуктаз та іонів-активаторів цих ферментів, користуючись інформацією додатку.
12. Що розуміють під „активним центром” ферменту?

13. Поясніть, в чому полягає термолабільність ферментів?

14. Чи завжди швидкість ферментативних реакцій зростає з підвищенням концентрації субстрату?

15. Які кількісні характеристики відбивають активність ферментів?

16. При дослідженні ферментативного каталізу, кінетика якого відповідає рівнянню Міхаеліса-Ментен, отримані результати, які наведені в табл. 14.9. Використовуючи графічну інтерпретацію даних (див. рис.14.3), визначте для свого варіанту значення v_{\max} , K_M , k .

Таблиця 14.9 – Варіанти завдань

Варі- ант	$c_E \cdot 10^6$, моль/л	Параметри реакції	Результати дослідження			
1	4,0	$c_S \cdot 10^4$, моль/л	2,5	5,0	10,0	15,0
		$v \cdot 10^6$, моль/хв	2,2	3,8	5,9	7,1
2	25,0	$c_S \cdot 10^3$, моль/л	3,5	5,5	7,0	12,0
		$v \cdot 10^5$, моль/хв	3,6	4,6	5,0	6,0
3	5,2	$c_S \cdot 10^4$, моль/л	1,0	2,0	4,0	6,0
		$v \cdot 10^6$, моль/хв	5,7	7,7	9,3	10,0
4	38,0	$c_S \cdot 10^3$, моль/л	2,0	3,8	7,4	14,6
		$v \cdot 10^5$, моль/хв	1,8	3,7	5,2	6,45
5	6,2	$c_S \cdot 10^4$, моль/л	3,0	6,0	9,0	12,0
		$v \cdot 10^6$, моль/хв	2,6	4,2	5,4	6,3
6	12,0	$c_S \cdot 10^3$, моль/л	4,0	8,0	12,0	16,0
		$v \cdot 10^5$, моль/хв	3,2	5,0	6,25	7,1
7	3,7	$c_S \cdot 10^4$, моль/л	2,0	5,0	8,0	13,0
		$v \cdot 10^6$, моль/хв	1,8	3,7	5,3	6,5
8	42,0	$c_S \cdot 10^3$, моль/л	3,5	7,5	10,0	12,5
		$v \cdot 10^5$, моль/хв	4,4	5,3	5,9	6,2
9	2,8	$c_S \cdot 10^4$, моль/л	2,0	4,0	7,0	20,0
		$v \cdot 10^6$, моль/хв	1,8	3,2	4,65	6,25
10	54,0	$c_S \cdot 10^3$, моль/л	3,0	5,0	9,0	16,0
		$v \cdot 10^5$, моль/хв	3,3	4,4	5,6	6,5
11	7,5	$c_S \cdot 10^4$, моль/л	2,7	3,2	5,3	8,0
		$v \cdot 10^6$, моль/хв	2,3	2,7	3,8	5,0
12	18,0	$c_S \cdot 10^3$, моль/л	2,4	4,8	7,2	14,4
		$v \cdot 10^5$, моль/хв	2,8	4,4	5,1	6,4

РОЗДІЛ 15

ВІТАМІНИ

15.1. Водорозчинні вітаміни

Вітаміни – це органічні речовини, різні за хімічною природою, які у невеликих кількостях необхідні для підтримки нормальної життєдіяльності організму людини. Вітаміни та їх похідні є незамінними для обміну речовин і забезпечення нормальних функцій і будови людського організму. Враховуючи, що добова потреба людини у вітамінах вимірюється у міліграмах або навіть мікрограмах, їх можна назвати мікроелементами харчування. *Порушення балансу вітамінів в організмі* проявляється їх нестачею (негативний баланс) і надлишком (позитивний баланс). Часткову нестачу вітамінів називають *гіповітамінозом*, а виражений дефіцит – *авітамінозом*, їх клінічними проявами є цинга, рахіт, пелагра, бері-бері, нічна сліпота. Нестачу одного вітаміну називають моно-гіповітамінозом, а відразу кількох – полігіповітамінозом. Причини гіповітамінозу можуть мати як **екзогенний**, так і **ендогенний** характер. До екзогенних відносять вітамінну нестачу, зумовлену нераціональним харчуванням, неправильним зберіганням і кулінарною обробкою продуктів. Іншою, не менш поширеною, причиною екзогенного гіповітамінозу, є зміна складу нормальної кишкової мікрофлори (дисбактеріоз), спричинена довготривалим і безконтрольним вживанням хіміотерапевтичних засобів (антибіотиків, сульфаніламідів тощо).

Ендогенні (вторинні) гіпо- й авітамінози зумовлені:

- частковим руйнуванням вітамінів у травному тракті внаслідок зміни кислотоутворюючої функції шлунка (вітаміни В, В₅, С) або порушення вироблення транспортних білків (В₁₂);
- порушенням всмоктування і транспорту вітамінів, як правило, на фоні хронічних інфекційних запальних процесів у кишках (за недостатнього надходження жовчі до верхнього відділу кишечника порушується всмок-

тування жиророзчинних вітамінів);

- порушенням внутрішніх перетворень окремих вітамінів на біологічно активні та (або) коферментні форми, що виникають унаслідок окремих захворювань печінки, генетично зумовлених дефектів синтезу апоферменту або коферментів;
- посиленням розпадом вітамінів в організмі під впливом факторів зовнішнього середовища, при інфекційно-токсичних процесах тощо;
- фізіологічно високою потребою у вітамінах (дитячий вік, вагітність, важка фізична праця, спорт, дія антивітамінів).

Гіпервітаміноз, або вітаміну інтоксикацію, спостерігають за позитивного дисбалансу вітамінів, зумовленого їх надлишковим надходженням в організм. Існує думка, що гіпервітаміноз розвивається внаслідок тривалого вживання великих доз жиророзчинних вітамінів, що проявляється вираженою ліпофільністю, здатністю затримуватися в організмі. У разі одноразового введення великих доз водорозчинних вітамінів можливий розвиток гострої вітамінної інтоксикації.

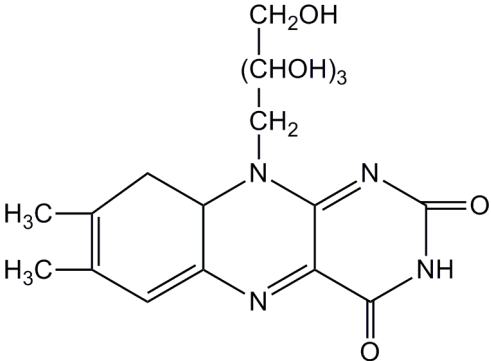
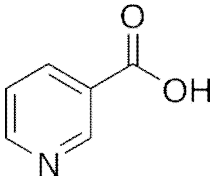
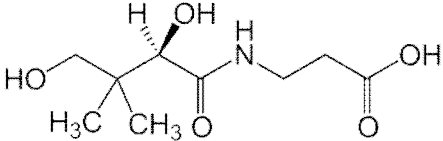
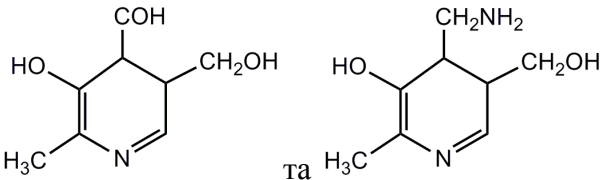
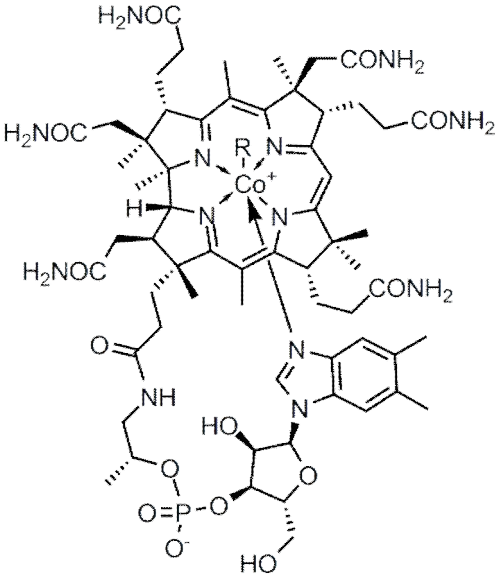
За здатністю вітамінів розчинятися у воді й жирах їх поділяють на водо- та жиророзчинні.

До **водорозчинних вітамінів** (табл. 15.1) відносять: тіамін, рибофлавін, піридоксин, нікотинову кислоту і фолієву кислоту, ціанокобаламін, аскорбінову кислоту, біотин, пантотенову кислоту, біофлавоноїди (Р – вітамін проникності). Найважливіші водорозчинні вітаміни входять до складу коферментів багатьох біологічних каталізаторів і беруть участь у важливих метаболічних процесах в організмі.

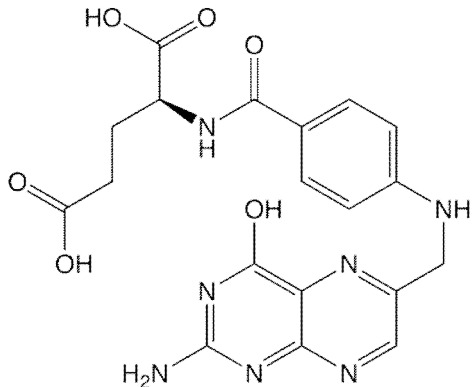
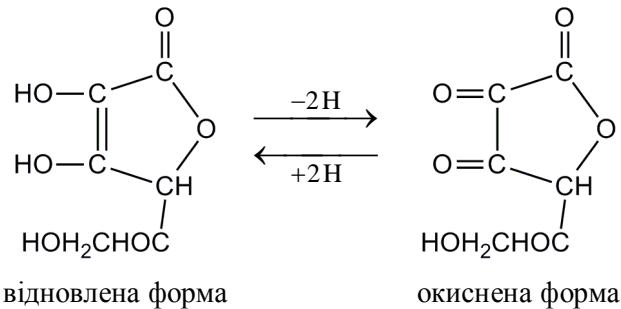
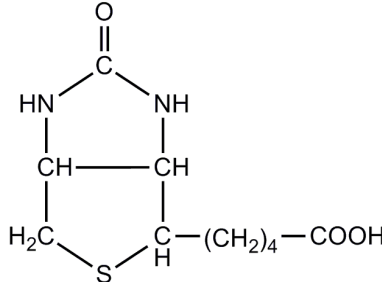
Таблиця 15.1 – Будова та номенклатура водорозчинних вітамінів

Позначення	Назва		Формула
	Хімічна	Фізіологічна	
1	2	3	4
B ₁	Тіамін	Антиневритний	

Продовження таблиці 15.1

1	2	3	4
B ₂	Рибофлавін	Вітамін росту	
B ₃ (PP)	Нікотинова кислота, нікотинамід	Антипеларгичний	
B ₅	Пантотенова кислота	Антидерматитний	
B ₆	Піридоксин	Антидерматитний	
B ₁₂	Ціанокобаламін	Антианемічний	

Продовження таблиці 15.1

1	2	3	4
В ₉ або В _с	Фолієва кислота	Антианемічний	
С	Аскорбінова кислота	Антицинготний	 <p>відновлена форма окиснена форма</p>
Н	Біотин	Антисеборейний	

Вітаміни надходять до організму з харчовими продуктами (табл. 15.2), а норми їх споживання людиною науково обґрунтовані.

Таблиця 15.2 – Біологічна функція і джерела водорозчинних вітамінів

Віта-мін	Функція	Джерело	Добова норма, мг
1	2	3	4
В ₁	Кофермент декарбоксилаз кетокислот	Хліб грубого помолу, горіхи, квасоля, м'ясні продукти	2,0
В ₂	Кофермент декарбоксилаз (ФМН), каталізуючих окиснення жирних кислот, бурштинової кислоти, перенесення електронів у ланцюзі дихання	Печінка, нирки, жовток курячого яйця, сир	2,0

Продовження табл. 15.2

1	2	3	4
B ₃	Входить до складу коензіму А (КоА), що каталізує перетворення ацилів	Дріжджі, печінка, жовток курячого яйця, зелені частини рослин	12,0
B ₅ (РР)	Коферментні форми – НАД і НАДФ, які переносять атоми гідрогену в окисно-відновних реакціях та беруть участь у синтезі органічних сполук	В невеликій кількості синтезується в організмі з триптофану. М'ясні продукти, печінка, рослинні продукти	25,0
B ₆	Коферментна форма – піридоксаль-фосфат – входить до складу декарбок-силаз амінокислот і амінотрансфераз	Зернові й бобові культури, м'ясні продукти, риба	2,0
B ₉ (В _с)	Відновлюється до тетрагідрофолієвої кислоти – коферменту, який бере участь у синтезі амінокислот, нуклеїнових кислот, піримідинів, пуринів, обміні холіну.	Листові овочі, картопля, яблука, абрикоси, волоські горіхи	0,2
B ₁₂	Кофермент, що прискорює реакції вуглеводного, ліпідного та нітрогенного обмінів	М'ясні продукти, риба, молоко	0,003
С	Є донором атомів гідрогену в ОВР, бере участь у метаболізмі ароматичних амінокислот з утворенням нейромедіаторів, у синтезі кортикостероїдів, процесах кровотворення й синтезі колагену	Свіжі фрукти та овочі, шипшина	75
Н	Входить до складу ферментів, прискорюючих реакції карбоксилування	Синтезується в організмі кишковими бактеріями. Горіх, соя, кольорова капуста, гриби, печінка, жовток курячого яйця	0,15

Одним з найважливіших вітамінів, що забезпечує активізацію ферментів окисно-відновних реакцій, є вітамін С (табл. 15.3). У нормі в крові дорослої людини вміст вітаміну С становить 39,7–113,6 мкмоль/л. Відомий вчений Лайнус Карл Полінг активно просував ідею збільшення споживання вітаміну С та деяких інших необхідних речовин, яку і узагальнив в концепції ортомоллекулярної медицини. Вітамін С і продукти його розпаду виводяться з організму із сечею: у здорової людини за добу виводиться 20–30 мг або 113,55–

170,33 мкмоль вітаміну С. Підвищений розпад вітаміну С спостерігають при гіпоацидному гастриті, виразковій хворобі, ентериті. Виділення вітаміну С у кількості, нижчій від норми, свідчить про С-гіповітаміноз, тобто, недостатню С-вітамінну забезпеченість організму.

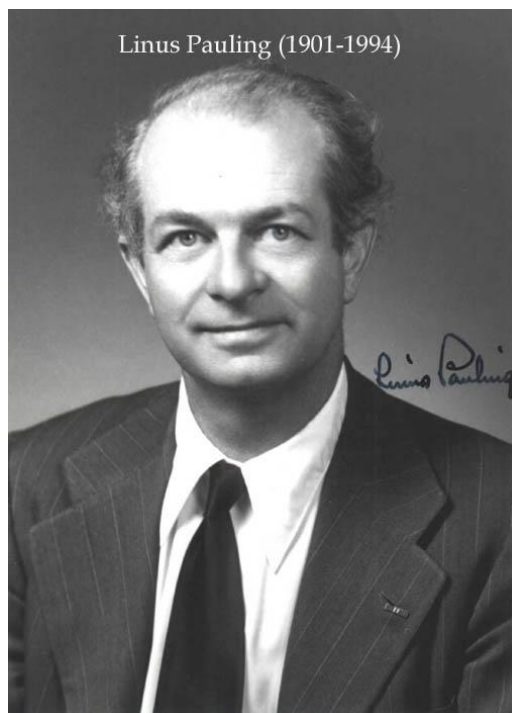
Таблиця 15.3 – Вміст вітаміну С (мг) на 100 г харчових продуктів

Продукт	Вміст вітаміну	Продукт	Вміст вітаміну
Овочі			
Баклажан	5	Перець	125
Гарбуз	10	Петрушка	150
Горошок зелений	25	Ревінь	15
Кабачок	10	Редис	50
Капуста білокачанна	40	Редька	20
Капуста брюсельська	100	Спаржа	40
Капуста кольорова	75	Томати	35
Картопля	25 (осіння) 7 (весняна)	Цибуля зелена	27
Квасоля	40	Цибуля ріпчаста	10
Огірки	8	Шпинат	30
Фрукти та ягоди			
Абрикос	10	Лимон	50
Агрус	40	Малина	25
Айва	15	Обліпіха	250
Ананас	20	Персик	10
Апельсин	50	Горобина	80
Банан	10	Слива	8
Брусниця	15	Смородина червона	40
Виноград	4	Смородина чорна	2500
Вишня (черешня)	15	Суниця	60
Груша	8	Шипшина	1000–2000
Диня	20	Яблуко	4–20
Продукти харчування тваринного походження			
Кефір	0,14	Сир	0,14
Молоко коров'яче	2	Сметана	0,26
козяче	3		
жіноче	3		
Печінка	20	Яловичина	0,9

При серцево-судинних порушеннях, захворюваннях органів дихання, порушуються процеси біосинтезу коферментних форм вітамінів. При патології білкового обміну, який виникає внаслідок багатьох захворювань печінки, шлунка, ендокринних залоз, при променевій хворобі, крововтраті – порушуються процеси протейнізації вітамінів і утворення ферментів, які містять коферменти НАД, ФАД, ТДФ, ПАЛФ, кобамідний кофермент тощо. Білкове голодування, порушення біосинтезу білків у тканинах організму спричинюють підвищене виведення тіаміну, рибофлавіну, піридоксину, ціанокобаламіну, нікотинової і фолієвої кислот внаслідок порушення їх засвоєння. Стреси, порушення функції щитоподібної залози, надниркових залоз, гіпофіза, гострі і хронічні інфекційні захворювання різко підвищують розпад тканинних вітамінів і виведення їх з організму.

Лайнус Карл Полінг (1901–1994) – американський хімік, біохімік і активний борець за мир, автор понад 1200 книг і наукових статей, серед яких 850 віднесено до пріоритетних. Його вважають одним з 20 найвидатніших науковців всіх часів, найвидатнішим хіміком ХХ-го століття, одним з фундаторів квантової хімії і молекулярної біології.

У 1954 році був нагороджений Нобелівською премією з хімії "За дослідження природи хімічних зв'язків та її застосування для визначення структури сполук". Він також розробив підґрунтя нової науки, яку назвали пізніше генною інженерією. Неподалік Сан-Франциско було відкрито інститут його імені – Інститут науки і медицини, який проводить дослідження головним чином щодо впливу харчування на здоров'я людини та попередження захворювань.



Антивітаміни – речовини різної хімічної природи, які пригнічують дію вітамінів (порушують їх використання) і зумовлюють розвиток авітамінозу навіть у тих випадках, коли в раціоні людини є достатня кількість вітамінів. Деякі антивітаміни є структурними аналогами вітамінів і конкурують з ними за зв'язування з відповідними білками (ферментами). У цьому випадку антивітаміни є антиметаболітами. Антивітаміни широко використовують у прак-

тиці для створення експериментальних авітамінозів у тварин і в медицині для лікування бактеріальних інфекцій, злоякісних пухлин тощо.

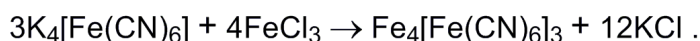
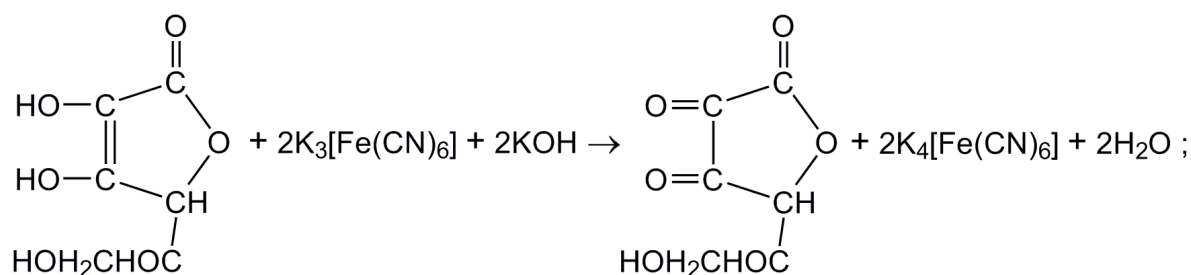
15.2. Методи якісного визначення водорозчинних вітамінів

Вітамін С бере участь у окисно-відновних процесах, позитивно впливає на діяльність центральної нервової системи, підвищує опір організму до екстремальних зовнішніх впливів. Недостатня кількість вітаміну С в організмі викликає порушення обміну речовин (процесів метаболізму) у сполучних тканинах, підвищення проникності капілярів, що призводить до крововиливів і цинги. З хімічної точки зору цей вітамін являє собою групу сполук, найважливішою з яких є аскорбінова кислота $C_6H_8O_6$. Ця сполука містить єнольну групу, за рахунок якої є відновником і легко переходить до дегідроаскорбінової кислоти $C_6H_6O_6$

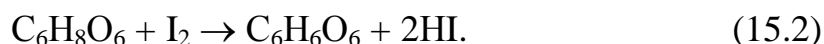


Аскорбінова кислота розчинна у воді, але нестійка та окиснюється у повітрі киснем, а також у присутності іонів феруму і купруму; вона більш стійка в кислих середовищах у порівнянні з лужним. Основне джерело вітаміну С для людини – овочі, фрукти та ягоди, однак, його вміст значно знижується з часом зберігання.

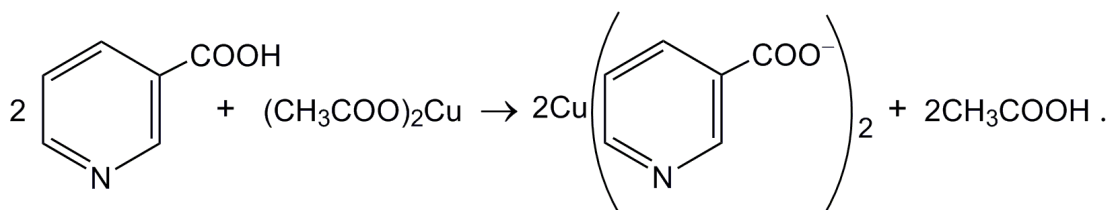
Аскорбінова кислота відновлює калію гексаціаноферат (III) до калію гексаціаноферату (II), який, реагуючи з феруму (III) хлоридом, утворює берлінську блакить – сполуку синього кольору



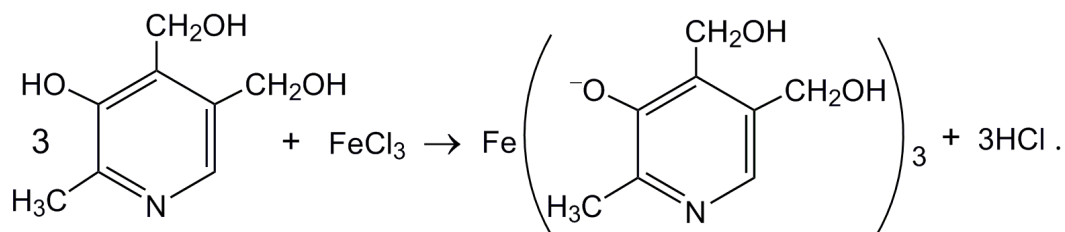
Для кількісного визначення вмісту вітаміну С використовують методи окисно-відновного титрування, зокрема йодометричного, що ґрунтується на реакції



Вітамін В₅. При нагріванні нікотинової кислоти з розчином купрум(ІІ) ацетату утворюється синій осад солі нікотинової кислоти



Вітамін В₆. При додаванні до розчину піридоксину розчину феруму (ІІІ) хлориду утворюється комплексна сполука типу феруму феноляту, яка має характерний червоний колір



15.3. Жиророзчинні вітаміни

До жиророзчинних (табл. 15.4) відносять ретинол, токоферол, кальциферол, філохінон та вітамін F.

Вітамін А (ретинол, антиксерофтальмічний) бере участь в окисно-відновних процесах, тканинному диханні, процесах біосинтезу білків, нуклеїнових кислот, гормонів (кортикостероїдів тощо), окисного фосфорилування, фоторецепції (входить до складу простетичної групи білка родопсину), у регуляції проникності біологічних мембран, рості кісткової тканини, обміні мінеральних речовин (кальцію), збільшує опір організму до інфекцій тощо. Вітамін А міститься переважно в продуктах тваринного походження (печінка, нирки, легені, яєчний жовток тощо), а також у деяких продуктах рослинного походження у вигляді провітаміну – каротину. Всмоктування вітаміну А відбувається за допомогою жовчних кислот.

Біологічну дію вітамін А проявляє у таких формах: вітамін А – спирт (ретинол), альдегід (ретиаль), кислота (ретиолова кислота), ефір (ретинолпальміат, -олеат), причому кожна з форм виконує певні функції. В крові циркулює переважно спиртова форма вітаміну А в комплексі з білками.

За нестачі вітаміну А розвиваються три види симптомів: гемералопія, або нічна сліпота, ксерофтальмія (висихання рогівки ока, порушення сльозотворення), кератомалія (оболонка ока розм'якшується та втрачає прозорість, що призводить до повної втрати зору). Крім того спостерігають ороговіння і злущування епітелію дихальних шляхів, травного тракту, сечових шляхів. Добова потреба у ретинолі становить 1,5–3 мкг, або 5000–6000 МО, або 2–5 мг β-каротину (табл. 15.5).

Таблиця 15.4 – Будова і номенклатура жиророзчинних вітамінів

Позна-чення	Назва		Формула
	Хімічна	Фізіологічна	
А	Ретинол	Антиксерофтальмічний	
Д	Кальциферол	Антирахітичний	
Е	Токоферол	Антистерильний	
К	Філохінон	Антигеморагічний	
Q	Убіхінон	—	

Вітамін D (кальциферол, антирахітний) існує у формах:

- D₂-ергокальциферол, який отримують із дріжджів;
- D₃-холекальциферол, що утворюється в організмі людей і тварин з провітаміну 7-дегідрохолестерину під впливом сонячного випромінювання або штучної ультрафіолетової радіації. Він міститься у риб'ячому жирі, печінці, вершковому маслі тощо.

Таблиця 15.5 – Біологічна функція жиророзчинних вітамінів

Віта-мін	Функція	Джерело	Добова норма, мг
А	Регулює нормальний ріст і диференціювання клітин організму, бере участь у фотохімічному акті зору	Печінка різних риб, жовток курячого яйця, сметана, молоко	2,5
Д	Регулює транспортування іонів кальцію і фосфатів через кліткові мембрани	Печінка, вершкове масло, молоко, дріжджі, рослинні олії	0,025–0,0025
Е	Бере участь у процесах розмноження, є сильним антиоксидантом, що перешкоджає ланцюговим реакціям пероксидного окиснення ненасичених ліпідів у біологічних мембранах	Зернові культури, рослинні олії, капуста, салат	15,0
К	Регулює зсілість крові	Капуста, гарбуз, томати, зелені частини рослин, печінка	0,25
Q	Кофермент оксидоредуктаз, які переносять атоми гідрогену й електрони в окисно-відновних реакціях	Тканини тварин і рослин, печінка, м'язи серця	—

Вітамін D бере участь у регуляції транспорту кальцію і фосфатів у клітинах слизової оболонки кишки і кісткової тканини. Нестача вітаміну D у дітей проявляється розвитком рахіту, симптомами якого є розм'якшення кісток черепа, остеопороз, слабкість м'язової тканини тощо. Добова потреба у кальциферолі становить 12–25 мкг (50–100 МО) (див. табл. 15.5).

Якісною реакцією на вітаміни А і D є взаємодія з розчином стібаю (III) хлоридом з утворенням сполуки блакитного кольору.

Вітамін К (філохінон, антигеморагічний) бере участь у біосинтезі протромбіну та інших факторів згортання крові, стимулює процеси окисного фо-

сфорилювання, входить до складу біологічних мембран, сприяє регенерації тканин і загоєнню ран. Вітамін К існує у формах: К₁-філохінон, К₂-менахінон і синтетичний аналог К₃ – менадіон (2-метил-1,4-нафтохінон). На основі останнього синтезовано десятки розчинних у воді похідних, що знайшли широке застосування у медичній практиці (вікасол, синкавіт тощо).

Вітамін К надходить до організму з продуктами (капуста, помідори, салат, печінка) та синтезується мікрофлорою. Нестачу вітаміну К виникає внаслідок вживання антибіотиків, сульфаніламідних препаратів, при хворобах печінки і жовчного міхура, коли порушується біосинтез жовчних кислот і відтік жовчі в кишки. Добова потреба у філохіноні становить 1–2 мг (див. табл. 15.5).

Вітамін Е (токоферол, антистерильний) бере участь у окисно-відновних процесах, має антиоксидантні властивості, входить до складу біологічних мембран. Нестача вітаміну Е призводить до підвищення проникності або повного руйнування клітинних мембран, ядра, мітохондрій і лізосом, а також до зміни активності ряду ферментів лізосом внаслідок їх виходу в міжклітинну рідину і кров. Добова потреба у філохіноні становить 10–20 мг.

Вітамін F (комплекс поліненасичених жирних кислот омега-3 і омега-6, антисклеротичний) – група біологічно активних кислот (лінолева, ліноленова, арахідонова), що є аліментарними незамінними факторами, фізіологічно активною формою яких є цис-конфігурація. Вітамін F входить до складу клітинних мембран, регулює обмін ліпідів, підсилює ліотропну дію холіну, бере участь у біосинтезі простагландинів, сприяє переходу холестерину в розчинну форму і виведенню його з організму. Нестача цього вітаміну майже не зустрічається. Добова потреба у вітаміні F становить 1000 мг (15–20 г соняшникової олії).

15.4. Дослідна частина

Реактиви:

- 5 %-й розчин калію гексаціаноферату (III), 1 %-й розчин феруму (III) хлориду, 1 %-ва витяжка з шипшини, дистильована вода;
- 10 %-й розчин ацетатної кислоти, нікотинова кислота, 5 %-й розчин купруму ацетату;

- водний розчин піридоксину, 5 %-й розчин феруму (III) хлориду;
- 0,1 %-й спиртовий розчин α -токоферолу, 1 %-й розчин феруму (III) хлориду.
- 2 %-й розчин хлоридної кислоти;
- розчин крохмалю;
- розчин йоду з молярною концентрацією 0,0025 моль/л;
- нікотинова кислота;
- 10 %-й розчин ацетатної кислоти, 5 %-й розчин купрум(II) ацетату;
- водний розчин піридоксину;
- спиртовий розчин α -токоферолу.

Дослід 1. Відновлення калію гексаціаноферату (III) аскорбіновою кислотою.

У дві пробірки внесіть по одній краплі розчинів калію гексаціаноферату (III) і феруму (III) хлориду. В одну з пробірок додайте 5–10 крапель витяжки з шипшини, у другу – 5–10 крапель дистильованої води. В якій пробірці ви спостерігаєте зміни? Поясніть результати дослідів.

Дослід 2. Йодна проба на аскорбінову кислоту.

2.1. Для приготування препарату аскорбінової кислоти наважку рослинного продукту масой 10–20 г розтерти у фарфоровій ступці з додаванням розчину з масовою часткою HCl 2 %. Отриману суміш із застосуванням лійки та скляної палички перенести до мірної колби на 100 мл. Ступку промити розчином 2 %-ї хлоридної кислоти та злити в ту ж саму колбу, довести до мітки, закрити корком, струсити та залишити на 10 хв для вилучення аскорбінової кислоти.

Для визначення вмісту аскорбінової кислоти у дві колби для титрування піпеткою відміряйте 2 проби витяжки по 10–20 мл, розведіть водою до 100 мл, додайте 2 мл розчину крохмалю і відтитруйте розчином йоду з молярною концентрацією 0,02 моль/л до появи стійкого синього кольору, що не зникає протягом 20 с. Вміст аскорбінової кислоти ω (маса кислоти в міліграмах на 100 г продукту) визначте за формулою

$$\omega = \frac{V(I_2)c(I_2)V_{\text{вит}}M_{\text{к}}}{V_{\text{пр}}m_{\text{н}}}100, \quad (15.3)$$

де $V(I_2)$ – об'єм розчину йоду, що витрачений на титрування, мл;

$c(I_2)$ – концентрація розчину йоду, моль/л;

$V_{\text{пр}}$ і $V_{\text{вит}}$ – об'єм проби, що аналізують, і загальний об'єм витяжки, мл;

$M_{\text{к}}$ – молярна маса аскорбінової кислоти, г/моль;

$m_{\text{н}}$ – маса наважки вихідного продукту, г.

2.2. При аналізі рідких продуктів, наприклад соків, відмірьте 20 мл рідини, додайте 10 мл розчину з масовою часткою HCl 2 %, 2 мл розчину крохмалю, розведіть водою до 100 мл і відтитруйте розчином йоду до появи стійкого синього кольору, що не зникає протягом 20 с. Вміст аскорбінової кислоти визначте за формулою

$$\omega = \frac{V(I_2)c(I_2)M_{\text{к}}}{V_{\text{пр}}} 100. \quad (15.4)$$

Запропонуйте форму таблиці для результатів аналізу. Порівняйте їх із даними табл. 16.3. Зробіть висновки.

Дослід 3. Проба на нікотинову кислоту.

5–10 мг нікотинової кислоти розчиніть при нагріванні в 10–20 краплях 10 %-го розчину ацетатної кислоти. До киплячого розчину додайте рівний об'єм 5 %-го розчину купруму ацетату. Що спостерігається відразу та через деякий час після дослідів? Поясніть отримані результати.

Дослід 4. Ферихлоридна проба на піридоксин.

До 5 крапель водного розчину піридоксину додайте 1 краплю розчину феруму (III) хлориду і збовтайте. Занотуйте колір реакційної суміші. Поясніть отримані результати.

Дослід 5. Визначення вітаміну Е.

Спиртовий розчин α -токоферолу окиснюється феруму (III) хлоридом до токоферилхінону червоного кольору.

У суху пробірку налийте 4–5 крапель розчину α -токоферолу, додайте 0,5 мл розчину феруму (III) хлориду, інтенсивно перемішайте і підігрійте на відкритому вогні до зміни кольору. Поясніть результати дослідів.

Дослід 6. Руйнування аскорбінової кислоти.

У чотири пробірки налийте по 5 мл розчину препарату аскорбінової кислоти з відомою концентрацією. Вміст першої пробірки прокип'ятіть протягом 2–3 хв, другої – витримайте 30 хвилин при температурі 60–70 °С, у третю

додайте 1–2 мл розчину феруму (III) хлориду, у четверту – 1–2 мл розчину купруму сульфату. Після цього визначте вміст аскорбінової кислоти, як описано у досліді 1. Як він змінився? Які властивості, окисні чи відновні, проявляє аскорбінова кислота? У третю пробірку додайте також декілька крапель $K_3[Fe(CN)_6]$, що є якісним реактивом на іони феруму (II). Поясніть результати дослідів.

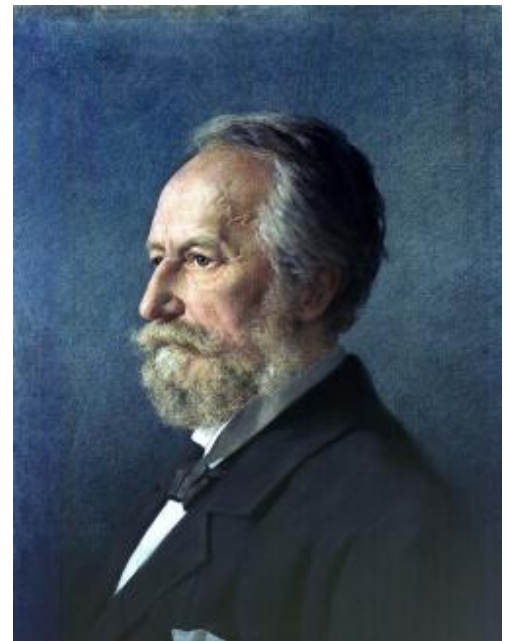
15.5. Питання та вправи для контролю

1. Які властивості (окисні або відновні) більш притаманні вітамінам?
 2. Звідки людина отримує вітаміни?
 3. На які групи поділяють вітаміни?
 4. Назвіть основні водорозчинні та жиророзчинні вітаміни.
 5. Яку роль відіграють вітаміни в організмі людини? Чи є вони амінами?
 6. Які функції вітамінів А, Д, Е та К?
 7. В яких реакціях беруть участь вітаміни в організмі людини? Перелічте вітаміни групи В та ферменти, до складу яких вони входять?
 8. Використовуючи таблиці визначте, в яких харчових продуктах міститься найбільша кількість вітамінів.
 9. Побудуйте ранжований ряд харчових продуктів за вмістом в них вітаміну С.
 10. Якими якісними реакціями можна визначити біологічно-активні кислоти, що входять до складу вітаміну F?
 11. Визначте, до якого типу реакцій відноситься взаємодія:
 - аскорбінової кислоти з калію гексаціанофератом (III);
 - аскорбінової кислоти з йодом;
 - нікотинової кислоти з іонами купруму;
 - піридоксину з феруму (III) хлоридом;
 - α -токоферолу з феруму (III) хлоридом.
- Які функціональні групи молекул вітамінів беруть участь у кожній реакції?

16.1. Трансmemбранний транспорт речовин

Якщо в окремих частинах розчину концентрація (точніше, активність) компонента різна, то така фізико-хімічна система є нерівноважною і в ній спостерігаються нерівноважні явища – виникає **потік дифузії** (*diffusio* – розтікання). Потік **дифузії** – це спрямований рух частинок в напрямку зменшення їх концентрації. Потік дифузії виникає внаслідок самодовільного переміщення частинок за механізмом броунівських випадкових стрибків, тобто більшої кількості пересkokів частинок в прямому напрямку порівняно зі зворотним. Закони дифузії були встановлені німецьким вченим-фізіологом А. Фіком.

Фік Адольф, 1829-1901 р. – німецький вчений-фізіолог. Професор Цюрихського (з 1855 р.) і Вюрцбургського (1868-1899 рр.) університетів. Головні дослідження пов'язані з термодинамікою м'язів. Добре відомий в історії кардіології, удосконалив міотермічну і біографічну апаратуру, першим зробив опис в 1888 році скляної контактної лінзи, що має оптичну силу. Автор першої монографії "Медична фізика", у якій розглянуто питання біофізики – гідродинаміка циркуляції крові, теплові процеси в організмі людини, фізіологія і механіка стискання м'язів і т.і. У 1855 р. надрукував статті з математичної теорії дифузії, в яких вперше наведено рівняння стаціонарної і нестаціонарної дифузії (1 та 2 рівняння Фіка), що стали класичними.



Адольф Фік

Перший закон Фіка висвітлює експериментально спостережувану пропорційність між градієнтом концентрації частинок і густиною відповідного потоку дифузії j_d з коефіцієнтом пропорційності, який дорівнює коефіцієнту дифузії

$$j_d = -D_i \cdot \text{grad} c_i,$$

де j_d – густина потоку дифузії (моль/(м²·с)); D – коефіцієнт дифузії (м²/с); c – концентрація (моль/м³); $\text{grad } c_i$ – градієнт (моль/м⁴).

Для одновимірної (лінійної, площинної) дифузії $\text{grad } c_i = \delta c / \delta x$, де напрям x завжди співпадає з напрямком дифузії, тобто

$$j = -D \frac{\partial c}{\partial x}.$$

Цей вираз свідчить, що дифузійне переміщення речовини відбувається тільки в тих випадках, коли речовина розподілена в середовищі нерівномірно, тобто градієнт концентрації не дорівнює нулю. Величина дифузійного потоку пропорційна градієнту концентрації, а напрям – протилежний напрямку градієнта. Коефіцієнт дифузії D характеризує ефективність дифузійного переміщення досліджуваної речовини і в ізотропних середовищах є скалярною величиною. Однак, якщо розглянути анізотропні матеріали (кристали, розтягнуті полімери, біологічні мембрани і т.п.), то необхідно враховувати, що дифузійна трансляція по різних напрямках такого матеріалу відбувається з різною швидкістю. В цьому випадку коефіцієнт дифузії являє собою тензорну величину.

Другий закон Фіка. Другий закон Фіка описує нестационарну ситуацію, коли дифузійний потік і концентрація змінюються з часом, тобто описує зміну загальної концентрації речовини, що дифундує, в кожній точці середовища. Він витікає з першого закону при урахуванні матеріального балансу (при урахуванні закону збереження речовини)

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial c}{\partial x} \right).$$

Якщо D не залежить від концентрації і, відповідно, від координати x , останній вираз можна надати в формі

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}.$$

Таким чином, якщо перший закон Фіка описує стаціонарний процес дифузії, тобто співвідношення між змінними у стаціонарних умовах, сталому у часі градієнті концентрацій, то другий закон Фіка описує нестаціонарний процес дифузії, співвідношення між змінними в умовах, коли градієнт концентрації змінюється у часі. Закони дифузії Фіка – предмет детерміністської аналітичної теорії дифузії, яка лише дуже наближено описує реальні імовірнісні за сенсом фізичні явища.

Якщо дифузант перетинає межу розподілу двох субстанцій (розчини різного складу, різні розчинники, розчини в контакті з мембранами і т.і.) та, наприклад, аніон має вищу рухливість, ніж катіон, то після утворення контакту одна з сторін межі контакту набуде надлишкового негативного заряду, а інша – позитивного і на межі виникає стрибок потенціалу. Всередині шару δ електричне поле dE/dx надалі гальмуватиме "швидкі" негативні іони і прискорить "повільні" позитивні. Цей стрибок потенціалу носить назву "**дифузійний потенціал**", значення якого встановлюється таким, щоб швидкості обох видів іонів вирівнювались. Таким чином, дифузійний потенціал запобігає порушенню електронейтральності і забезпечує перенесення через межу двох розчинів зарядів обох знаків, не зважаючи на різні рухливості іонів.

Перенесення речовин у організмі відбувається за різними маршрутами, серед яких необхідно виділити такі:

- механічний транспорт з циркулюючою рідиною по кровоносних і лімфатичних судинах, причому речовини переносяться у формі сполук із транспортними білками;
- трансмембранний перенос – між- та внутрішньоклітинний.

Сполуки, потрібні для життєдіяльності клітин, а також продукти обміну речовин перетинають мембрану за допомогою дифузії, пасивного або активного транспорту. Слід відзначити, що клітинні мембрани відрізняються вибірковою або *селективною проникністю*, тобто здатністю вибірково пропускати певний тип іонів або молекул, яка звичайно забезпечується специфічною будовою білкових каналів у біліпідному шарі мембрани.

Пасивний транспорт відбувається завдяки різниці концентрацій речовин з обох боків мембрани без додаткової затрати енергії шляхом простої і полегшеної дифузії, а також осмосу. Він забезпечує вибіркове проникнення речовин через пори або канали у мембрані (рис. 16.1 *а*). Серед систем пасивного транспорту важливу роль відіграють іонні канали, які забезпечують проникність мембрани для Na^+ , K^+ , Ca^{2+} .

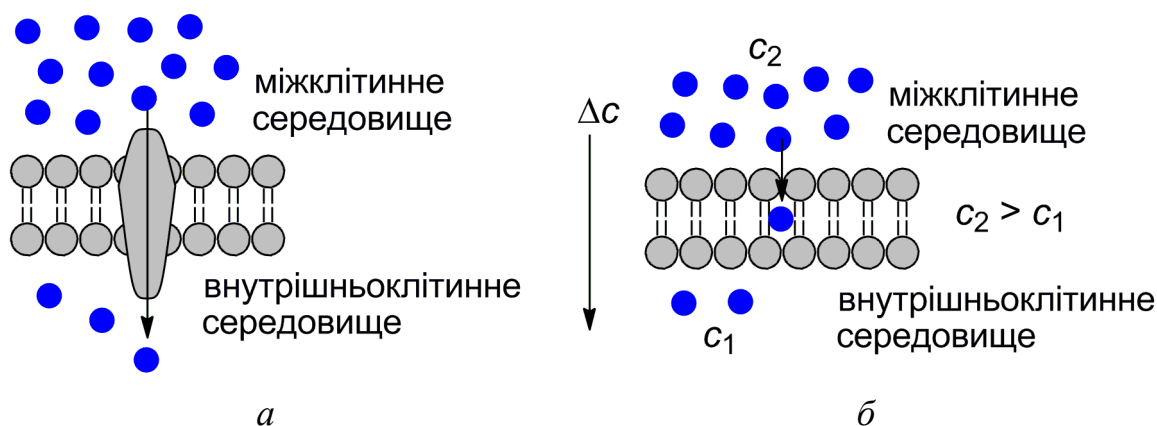


Рисунок 16.1 – Схема пасивного транспорту (*а*) і простої дифузії (*б*)

Дифузія – це переміщення молекул та іонів внаслідок їх теплового хаотичного руху за градієнтом концентрації dc (Δc), тобто із простору з високою концентрацією речовини у напрямку її низької концентрації. Добре розчинні у ліпідах речовини проникають до клітини шляхом *простої дифузії* (O_2 , CO_2 , H_2O тощо) (рис. 16.1 *б*).

Енергетика транспортного процесу оцінюється зміненням ізобарно-ізотермічного потенціалу ΔG , пов'язаного із різницею потенціалів на клітинній мембрані ΔE , яка виникає саме за рахунок градієнту концентрації іонів по обидві сторони мембрани

$$\Delta E = RT \ln \Delta c;$$

$$\Delta c = c_2 - c_1;$$

$$\Delta G = -zF\Delta E,$$

де R – універсальна газова константа; T – температура, К; c_2 і c_1 – концентрації іонів у поза- та внутрішньоклітинному просторі відповідно; z – заряд, який транспортується; F – число Фарадея.

З наведених співвідношень витікає, що пасивний транспорт і, зокрема, дифузія є самодовільними процесами, оскільки для них $\Delta c > 0$, а отже $\Delta E > 0$, а $\Delta G < 0$.

Вода здатна проходити крізь утворені білками мембранні пори і переносити молекули та іони розчинених у ній речовин. Дифузію води через напівпроникну мембрану називають *осмосом*, який відбувається у напрямку вищої концентрації солей, а тиск на мембрану, що виникає при цьому, називають *осмотичним*. Усі живі клітини здатні регулювати осмотичний тиск, змінюючи концентрацію речовин всередині та поза клітиною.

Полегшена дифузія характерна для гідрофільних малих органічних молекул, які не розчинні у ліпідах (глюкоза, деякі амінокислоти тощо), і здійснюється білками-переносниками, розташованими у гідрофобному біліпідному шарі (рис. 16.2 а) або за рахунок змінення конформації інтегральних (вбудованих у мембрану) білкових структур (рис. 16.2 б).

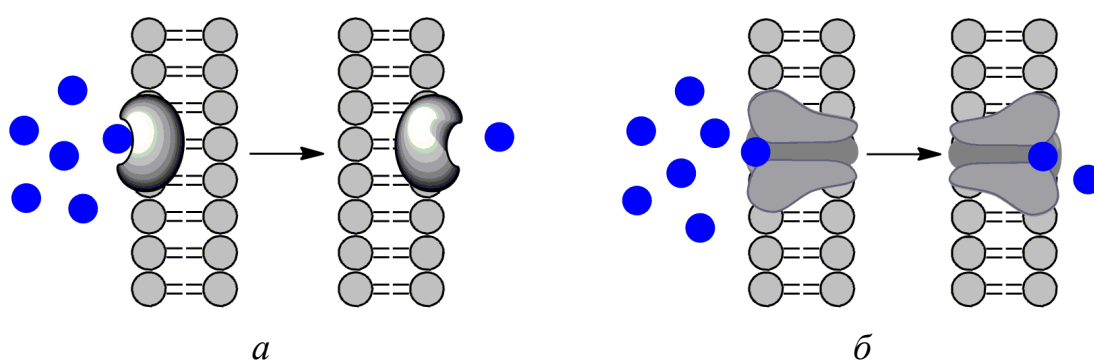


Рисунок 16.2 – Схема полегшеної дифузії за участі білків-переносників (а) та за рахунок змінення конформації інтегральних білків (б)

Активний транспорт – це переміщення речовин через мембрану проти градієнту концентрації, яке здійснюється зі значними витратами енергії за допомогою спеціальних білкових комплексів (транспортних АТФаз), які називають *іонними насосами* (рис. 16.3).

Існує принаймні два джерела енергії для активного транспорту :

- енергія, яка вивільнюється при гідролізі молекул АТФ, такий транспорт класифікують як *первинно активний*;
- енергія одночасного перенесення іншої речовини за градієнтом концентрації – *вторинно активний* транспорт, який домінує при переміщенні вуглеводнів, амінокислот та інших метаболітів.

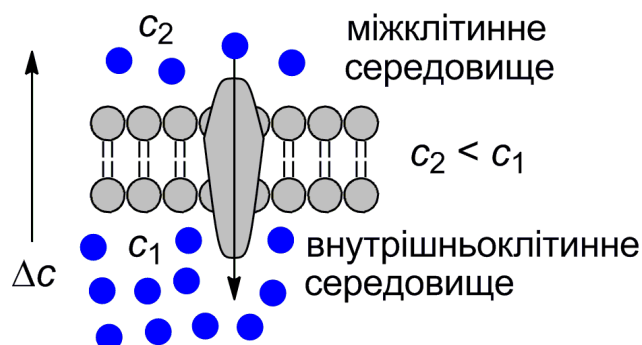


Рисунок 16.3 – Схема активного транспорту

Найбільш поширеними в клітині живих організмів є мембранні білкові комплекси із складною структурою – H^+ -АТФаза, Na^+, K^+ -АТФаза і Ca^{2+} -АТФаза, які здатні селективно зв'язувати іон, що переміщується, і гідролізувати АТФ. Енергія, яка при цьому вивільнюється, перетворюється на різницю концентрацій речовини (іона) по обидві сторони мембрани.

Отже функція біологічних насосів полягає у підтримці всередині клітини постійного іонного складу. Фермент Na^+, K^+ -АТФаза, який забезпечує виведення іонів Na^+ з клітини та надходження іонів K^+ до клітини за рахунок енергії АТФ, і є прикладом *антипортного* транспорту (рис. 16.4).

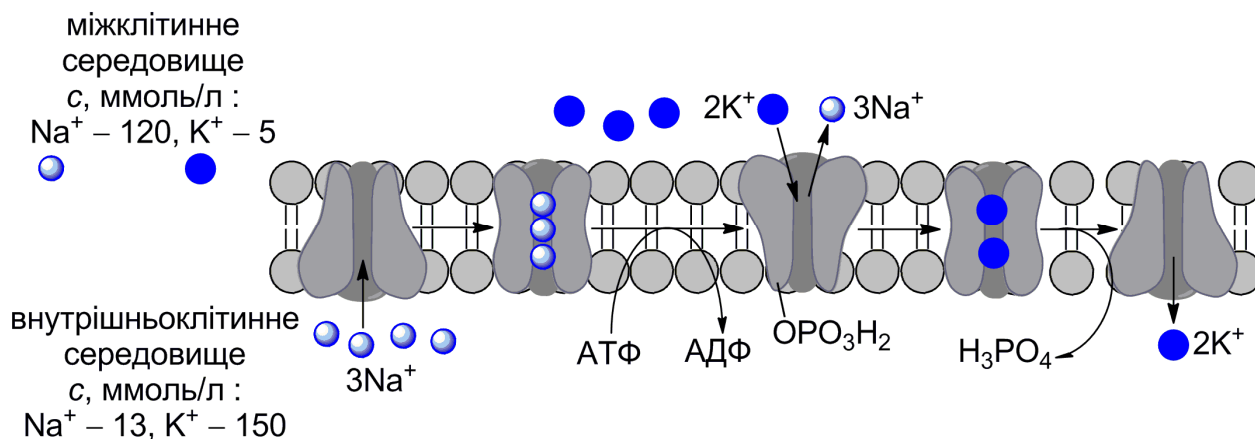


Рисунок 16.4 – Схема роботи Na^+, K^+ -насосу

Симпортний транспорт реалізується, якщо одна речовина X дифундує за градієнтом концентрації, а інша Y переміщується у простір, де її концентрація вище, але обидві рухаються в одному напрямку (рис. 16.5).

Завдяки калій-натрієвому насосу енергетично сприятливе пересування іонів натрію в клітину, полегшує енергетично несприятливий (в бік вищої концентрації) вторинний транспорт низькомолекулярних сполук.

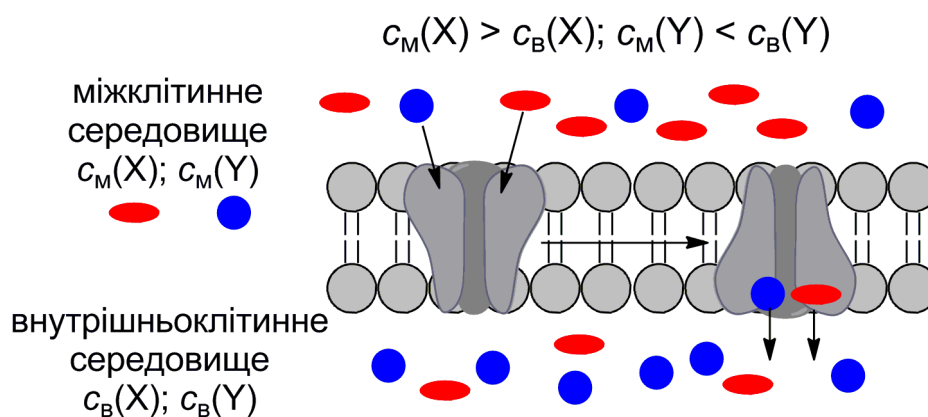


Рисунок 16.5 – Схема роботи симпортного транспорту

Крім вищенаведених видів активного транспорту, виділяють специфічні механізми переміщення речовин – ендоцитоз та екзоцитоз. При *ендоцитозі* плазматична мембрана утворює вирости, які потім перетворюються на внутрішньоклітинні пухирці, що містять захоплений клітиною матеріал. Ці процеси відбуваються з витратою енергії АТФ. Розрізняють два види ендоцитозу: фагоцитоз і піноцитоз. *Фагоцитоз* (грец. *phagos* – пожити, *cytos* – клітина) – це захоплення і поглинання клітиною великих твердих частинок (іноді цілих клітин або їхніх частин). Ендоцитоз рідини та розчинених в ній речовин називається *піноцитозом* (грец. *puno* – пити, *cytos* – клітина). Шляхом ендоцитозу, наприклад, відбувається всмоктування жиру клітинами кишкового епітелію. *Екзоцитоз* – це процес виведення з клітини різноманітних речовин крізь мембрану. Шляхом екзоцитозу вивільнюються гормони, жирові краплини, а також медіатори в синапсах при збудженні.

16.2. Потенціали біологічних систем

У біологічних системах проходять численні окисно-відновні реакції загального виду



де *Ox* і *Red* – окиснена та відновлена форми речовини відповідно;

x – кількість гідроген-іонів;

z – кількість електронів, що беруть участь у реакції.

Отже, будь-яка окисно-відновна система (ОВС) являє собою супряжену пару двох форм речовини – окисненої та відновленої, причому при взаємодії

з іншими ОВС окиснена форма буде акцептором, а відновлена – донором електронів. Здатність ОВС відбирати або віддавати електрони характеризують величиною *окисно-відновного потенціалу* або *редокс-потенціалу* системи.

Рівноважний потенціал окисно-відновних реакцій E розраховують за рівнянням

$$E = E^0 - \frac{2,3RT}{zF} \lg \frac{c_{\text{red}}}{c_{\text{ox}}} - \frac{2,3RT}{F} \frac{x}{z} \text{pH}, \quad (16.2)$$

де E^0 – стандартний потенціал реакції, В;

F – стала Фарадея;

c_{red} та c_{ox} – концентрації відновленої та окисненої форм речовини відповідно,

pH – водневий показник середовища.

В окремих випадках для визначення енергетичного стану ОВС використовують **мідпойнт-потенціал** (midpoint potential) E_m , який вимірюють за однакових концентрацій окисненої та відновленої форм речовини

$$E = E^0 - \frac{2,3RT}{F} \frac{x}{z} \text{pH}. \quad (16.3)$$

У біологічних об'єктах міжфазовою межею, на якій можуть виникати стрибки потенціалів, є межа між розчином та іонообмінником, наприклад білком, полісахаридом, клітковими компонентами та мембранними структурами. В іонообмінниках існує деяка кількість фіксованих зарядів – полярних груп, які мають ковалентні зв'язки з полімерною матрицею, внаслідок чого вони є нерухомими. Густина фіксованих зарядів $q = c_{\text{ф}} z_{\text{ф}}$. Електронейтральність іонообмінника підтримується іонами протилежного знаку – протиіонами. При контакті іонообмінника з розчином між ними встановлюється рівновага за всіма рухомими іонами

$$(\sum c_i z_i) = - c_{\text{ф}} z_{\text{ф}},$$

а потенціал на межі іонообмінник–розчин, який називають Доннановським, E_d розраховують як

$$E_d = \frac{2,3RT}{z_i F} \lg \frac{c_L}{c_i}, \quad (16.4)$$

де c_L і c_i – концентрації рухомих іонів у розчині та іонообміннику відповідно.



Фредерік Д. Доннан (1870–1956) англійський фізико-хімік. Освіту одержав у Королівському коледжі Белфаста і університетах Лейпцига, Берліна та Лондона. Вчився у Я.Х. Вант-Гоффа і В. Оствальда. В 1910-1913 роках – професор університету Ліверпуля, в 1913-1937 – Лондонського університетського коледжу. Кількісно досліджував процес емульгування (1899) і зв'язав цей процес і стійкість емульсій із зміною поверхневого натягу на межі крапель і емульгованих рідин. За результатами дослідження процесів переносу між живими клітинами і оточуючою середою сформулював і розвинув (1911) теорію так званої мембранної рівноваги, яка згодом одержала назву на його честь. В цей же період ним проведені дослідження щодо експериментальної перевірки адсорбційного рівняння Дж. Гіббса, його також вважають adeptом нової дисципліни "хімічна інженерія".

Знак потенціалу Доннана визначається знаком фіксованих зарядів: катіонообмінник заряджається негативно щодо розчину, а аніонообмінник – позитивно. Наприклад, якщо катіонообмінник має високу густину негативних фіксованих зарядів, то

$$E_d = \frac{2,3RT}{z_+ F} \lg \frac{c_+ z_{+L}}{c_\phi z_\phi},$$

а якщо низьку, то потенціал Доннана визначають як

$$E_d = \frac{2,3RT}{2F} \lg \frac{c_\phi z_\phi}{c_L}.$$

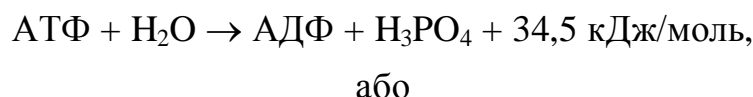
Біологічні мембрани характеризуються селективністю проникності для компонентів середовища. Різні концентрації даного виду іонів або речовин усередині (c_v) та зовні (c_z) клітини приводять до виникнення на мембрані різниці потенціалів, яку називають **мембранним потенціалом** ΔE та розраховують за рівнянням

$$\Delta E = \frac{2,3RT}{zF} \lg \frac{c_z}{c_v}. \quad (16.5)$$

Наявність різниці концентрацій та потенціалів є формою накопичення енергії ΔG у біологічних системах, яку визначають за рівнянням

$$\Delta G = -zF\Delta E. \quad (16.6)$$

Ця енергія акумулюється шляхом утворення **макроергічних зв'язків** (зміна вільної енергії сполуки при їх руйнуванні становить більш 25 кДж/моль), наприклад при синтезі АТФ (ГТФ), і вивільнюється при гідролізі. АТФ – головна макроергічна сполука організму – не є найбільш енергоємною, а знаходиться всередині енергетичної шкали. Вивільнення енергії АТФ відбувається двома шляхами:



16.3. Типи біологічних редокс-систем

Спряжені пари кислот циклу Кребса (рис. 16.6), що поставляють відновлені еквіваленти у дихальний ланцюг, можна розглядати як практично **необоротні окисно-відновні системи**:

- ізолимонна кислота (ізоцитрат) \rightarrow α -кетоглутарова кислота + CO_2 + 2H ;
- α -кетоглутарова кислота \rightarrow бурштинова кислота (сукцинат) + CO_2 + 2H ;
- бурштинова кислота \rightarrow фумарова кислота (фумарат) + 2H ;
- яблучна кислота \rightarrow щавлевооцтова кислота (оксалоацетат) + 2H .

Цикл трикарбонових кислот (цикл Кребса, цитратний цикл) – центральна частина загального шляху катаболізму, циклічний біохімічний процес аеробних організмів, в ході якого відбувається перетворення двох- і трьохкарбонових сполук, що утворюються як проміжні продукти в живих організмах при розпаді вуглеводів, жирів і білків, до CO_2 . При цьому звільнений гідроген прямує в ланцюг тканинного дихання, де надалі окислюється до води, беручи безпосередню участь в синтезі універсального джерела енергії – АТФ. Загальне рівняння одного обороту циклу Кребса: $\text{Ацетил-КоА} \rightarrow 2\text{CO}_2 + \text{КоА} + 8e$.

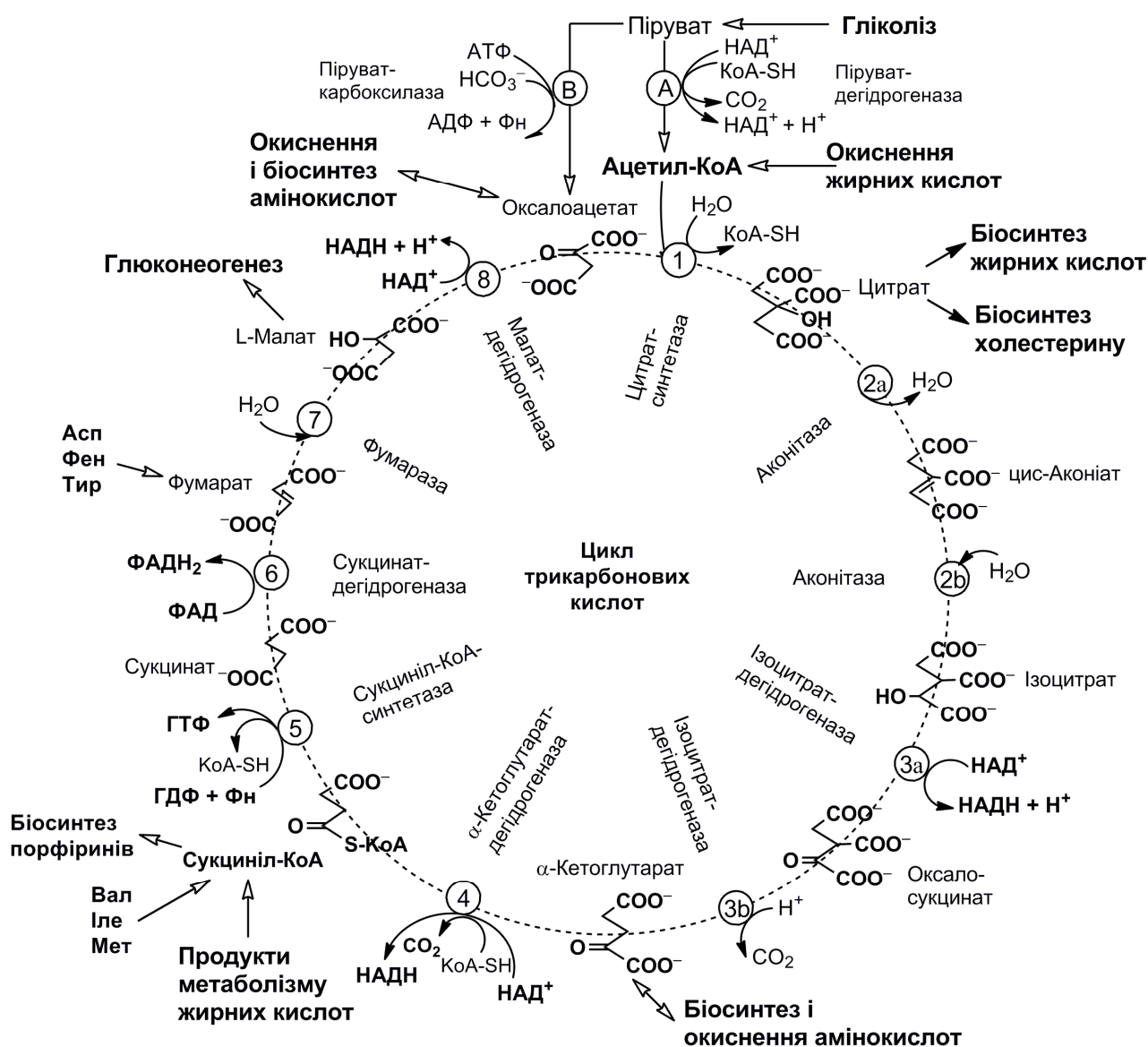


Рисунок 16.6 – Загальний шлях катаболізму і цикл Кребса

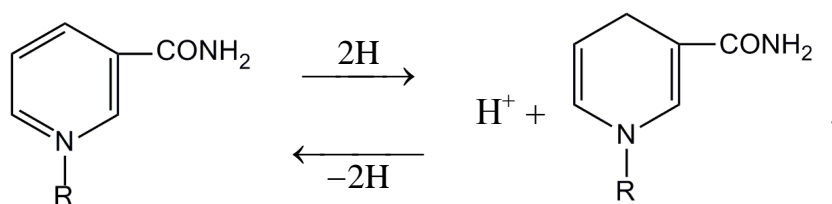
Особлива увага до окисно-відновних реакцій циклу Кребса, ферменти якого (табл. 16.1) розташовані у вільному стані в мітохондріальному матрик-

сі, пояснюється тим, що в ньому утворюються не тільки відновлені коферменти (НАДН, ФАДН₂, ГТФ), які прямують до ланцюгу термінального окиснення (дихального ланцюга), а й інтермедіати анаболічних процесів – цитрат, α -кетоглутарат, Сукциніл-КоА, фумарат, *L*-малат і оксалоацетат (див. рис. 16.6), які беруть участь у біосинтезі глікогену, амінокислот, жирних кислот, холестерину і порфіринів.

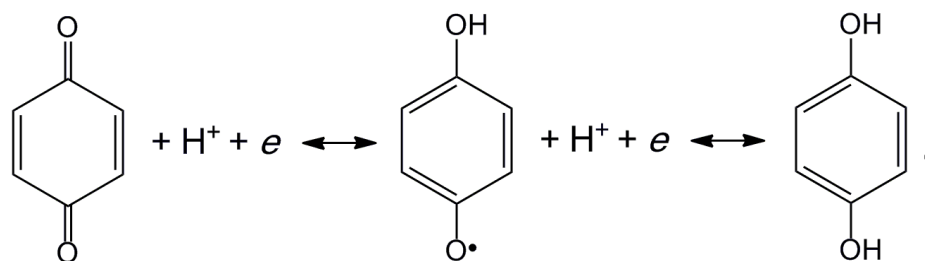
Таблиця 16.1 – Субстрати, ферменти, коферменти і продукти циклу Кребса

Субстрат	Фермент	Тип реакції	Реагенти/ Коферменти	Продукти/ Коферменти
1. Оксалоацетат	1. Цитрат-синтетаза	Конденсація	–	–
2а. Цитрат	2. Аконітаза	Дегідратація	–	H ₂ O
2b. <i>цис</i> -Аконітат	3. Аконітаза	Гідратація	H ₂ O	–
3а. Ізоцитрат	4. Ізоцитрат-дегідрогеназа	Окиснення	НАД ⁺	НАДН + Н ⁺
3b. Оксалосукцинат	5. Ізоцитрат-дегідрогеназа	Декарбоксилювання	–	–
4. α -Кетоглутарат	6. α -Кетоглутарат-дегідрогеназа	Окиснювальне декарбоксилювання	НАД ⁺ + + HS-КоА	НАДН + Н ⁺ + + CO ₂
5. Сукциніл-КоА	7. Сукциніл-КоА-синтетаза	Гідроліз	ГДФ + Ф _н	ГТФ + + HS-КоА
6. Сукцинат	8. Сукцинат-дегідрогеназа	Окиснення	ФАД	ФАДН ₂
7. Фумарат	9. Фумараза	Гідратація	H ₂ O	НАДН + Н ⁺
8. <i>L</i> -Малат	10. Малат-дегідрогеназа	Окиснення	НАД ⁺	–

До другої важливої групи біологічних редокс-систем, які умовно характеризують як "**напівоборотні**", відносять похідні нікотинової кислоти – нікотинамідаденіндинуклеотид (НАД⁺) і нікотинамідаденіндинуклеотидфосфат (НАДФ⁺). Ці речовини виконують функцію коферментів оксидоредуктаз та переносять відновлені еквіваленти до дихального ланцюга або до відновних реакцій біосинтезу:

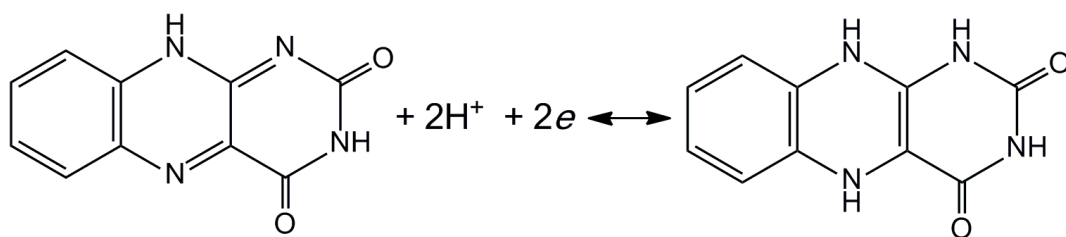


Третя група **оборотних** біологічних редокс-систем складається зі сполук хіноїдної структури (хінони та флавіни), комплексів феруму з порфіринами та ферумсульфідних білків, що містять активні полімерні кластери Fe-S. Серед біологічних редокс-систем є одноелектронні переносники (ферумпорфірини та ферумсульфідні білки), двохелектронні (хінони), а також системи, здатні у відповідних умовах переносити один чи два електрони (флавіни й деякі хінони). Процес відновлення хінонів проходить стадійно з утворенням вільного радикала (семіхінона):

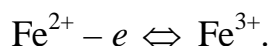


Хінони в біологічних системах не зв'язані з білками, тоді як флавіни та ферумпорфірини є простетичними групами (кофакторами) різних ферментів.

Механізм реакцій за участю флавінів ґрунтується на здатності ізоаллоксазинового групування, що є основою цих сполук, до відновлення/окиснення за схемою



Ферумпорфіринові комплекси входять до складу цитохромів – білків, які беруть участь у перенесенні електронів у аеробних клітинах та є компонентами ланцюга кліткового дихання. Окисно-відновні властивості цих сполук зумовлені оборотною реакцією



Крім того, найважливішою функцією комплексу феруму з протопорфірином (протогема або гема *b*) (рис. 16.7 *a*) є перенесення кисню, а комплексу магнію з дигідропорфірином (хлорином) – хлорофілу (рис. 16.7 *б*) – участь у фотосинтезі.

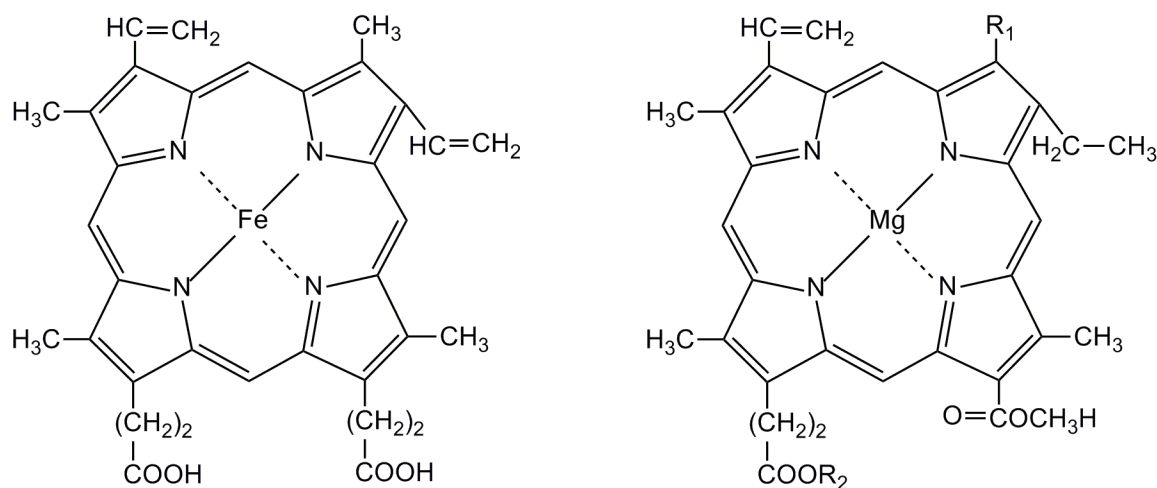


Рисунок 16.7 – Структура протогеми (*a*) і хлорофілу (*б*), де для хлорофілу *a* R_1 – $-\text{CH}_3$, для хлорофілу *b* R_1 – $-\text{CHO}$, R_2 – $-\text{C}_{19}\text{H}_{39}$

Ланцюги перенесення електронів, в яких бере участь більшість з розглянутих редокс-систем, локалізовані у мембранних структурах клітини. Головною енергетичною "станцією" клітини є мітохондрії, в матриксі яких зосереджено ферменти циклу Кребса, а у внутрішній – компоненти дихального (електронтранспортного) ланцюга. Саме тут відбувається заключна стадія перетворення енергії у аеробних клітинах – перенесення електронів ланцюгом окисно-відновних систем на кисень з одночасним утворенням АТФ.

Мітохондріальний ланцюг перенесення електронів містить системи, що послідовно розташовані на кристах внутрішньої мембрани відповідно до значень їх редокс- або окисно-відновних потенціалів ОВП (табл. 16.2). Частка білків дихального ланцюга істотна і становить 30–40 % загального білка внутрішньої мембрани мітохондрій. У складі дихального ланцюга знаходяться:

- 1) піридинзалежні дегідрогенази (містять НАД⁺);
- 2) флавінзалежні дегідрогенази (ФАД- та ФМН-вмісні);
- 3) цитохроми (*b*, *c*, *c*₁, *a*, *a*₃);
- 4) залізо-сірчані білки;
- 5) вільний кофермент – убіхінон.

Усі учасники ланцюга перенесення електронів структурово об'єднані в чотири окисно-відновні системи – мультиферментні комплекси I – IV:

- **Комплекс I** – НАДН-дегідрогеназа – флавопротеїн, що містить **ФМН**. Цей фермент окиснює **НАДН** і передає два атоми водню ($2\text{H}^+ \cdot 2e$) на **коензим Q (КоQ) убіхінон**. Комплекс також містить **FeS**-білки (рис.16.8).
- **Комплекс II** – сукцинатдегідрогеназа – флавопротеїн, що містить **ФАД**. Цей фермент окиснює сукцинат і транспортує два атоми гідрогену ($2\text{H}^+ \cdot 2e$) на **КоQ**. У складі комплексу присутні **FeS**-білки. У матриксі мітохондрій також містяться й інші **ФАД**-залежні дегідрогенази, які окиснюють відповідні субстрати (гліцерол-3-фосфат, ацил-**КоА**) та далі передають атоми гідрогену на **КоQ**. Потоки атомів гідрогену об'єднуються на стадії утворення відновленого **КоQH₂**. Коензим **Q** є останнім компонентом ланцюгу, здатним транспортувати не тільки протони, але й електрони. Далі протони (2H^+) переходять із внутрішньої поверхні мембрани мітохондрії на зовнішню, а електрони ($2e$) крізь ланцюг цитохромів переносяться на кисень (див. рис. 16.8).
- **Комплекс III** – убіхінондегідрогеназа – це ферментний комплекс, який включає **цитохром b**, **FeS**-білок і **цитохром c₁**. Цей комплекс транспортує електрони $2e$ від відновленого убіхінону **КоQH₂** на цитохром **c** (невеликий за розмірами водорозчинний білок, що міститься на зовнішній стороні внутрішньої мембрани).
- **Комплекс IV** – цитохром **c**-оксидаза – ферментний комплекс, що складається з цитохромів **a** і **a₃**. Ці ферменти здійснюють останню стадію біологічного окиснення – відновлення електронами молекулярного кисню. Відновлений кисень O^{2-} реагує з вільними протонами (2H^+) матриксу. В результаті реакції утворюється ендогенна, або метаболічна, вода.

Напрямок перенесення протонів і електронів визначають окисно-відновні потенціали, тому для забезпечення спонтанного перенесення **компоненти окисно-відновного ряду** розташовуються послідовно в напрямку збільшення E^0 .

Редокс-потенціал пари $\text{НАД}^+/\text{НАДН} = -0,32 \text{ В}$, що свідчить про високу здатність віддавати електрони. Редокс-потенціал пари кисень/вода = $+ 0,82 \text{ В}$, що свідчить про високу спорідненість до електронів. Загальна різниця ре-

докс-потенціалів становить 1,14 В та відповідає зміні вільної енергії $\Delta G = -220$ кДж/моль. Ця загальна величина енергії розподіляється на декілька менших пакетів, які визначаються за різницею редокс потенціалів відповідних проміжних продуктів.

Таблиця 16.2 – Редокс-потенціали (E^0) систем електронтранспортного ланцюга (pH 7)

Субстрат	Форма коферменту		Частинка, що переноситься	E^0 , В
	окиснена	відновлена		
Піруват, α -кетоглутарат, малат, ізоцитрат	НАД ⁺	НАДН	2Н (2e)	-0,32
НАДН	ФМН ⁺	ФМНН	2Н (2e)	-0,07
Сукцинат	ФАД ⁺	ФАДН	2Н (2e)	-0,003
ФМНН, ФАДН	<i>KoQ</i> (убіхінон)	<i>KoQH</i>	2Н (2e)	+0,09
	Цит <i>b</i> (Fe ³⁺)	цит. <i>b</i> (Fe ²⁺)	<i>e</i>	0,09
	Цит <i>c</i> ₁ (Fe ³⁺)	цит. <i>c</i> ₁ (Fe ²⁺)	<i>e</i>	0,22
	цит <i>c</i> (Fe ³⁺)	цит. <i>c</i> (Fe ²⁺)	<i>e</i>	0,25
	Цит. <i>aa</i> ₃ (Fe ³⁺)	цит. <i>aa</i> ₃ (Fe ²⁺)	<i>e</i>	0,36
	O ₂	H ₂ O	<i>e</i>	+0,82

Перша така ділянка – це НАД → ФМН, друга – цитохром *b* → цитохром *c*₁, третя – цитохром *aa*₃ → кисень. Ці ділянки називають пунктами фосфорилування, оскільки потік електронів через ці три ділянки ланцюга поєднаний з утворенням АТФ, тобто різниця потенціалів ΔE^0 на кожній достатня для синтезу 1 молекули АТФ. При окисненні субстратів ФАД-залежними дегідрогеназами (наприклад, сукцинату – сукцинатдегідрогеназою) потік електронів від ФАДН₂ до кисню не проходить через перший пункт фосфорилування. У цих випадках синтезується на 1 молекулу АТФ менше, тобто дві. Вихід АТФ при окисненні різних субстратів за різних умов вира-

[illegible]

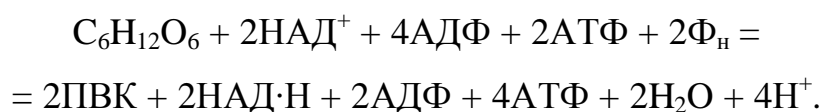
288

16.4. Шляхи перетворення енергії в біологічних системах

Біологічні системи можуть здійснювати роботу тільки за рахунок енергії хімічних процесів.

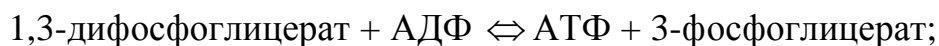
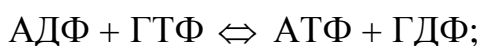
Синтез АТФ із АДФ і фосфату (фосфорилування АДФ) відбувається в організмі за двома шляхами, котрі відрізняються один від іншого джерелом енергії для утворення макроергічного зв'язку – окисним і субстратним фосфорилуванням.

Перетворення енергії у біологічних системах здійснюється поетапно. Перший етап – підготовчий, зв'язаний з розщепленням біополімерів до мономерів, тому він не має енергетичного значення, а утворена енергія (1 % від загальної) розсіюється у вигляді тепла. Наприклад, гліколіз – ферментативне розщеплення глюкози – є загальним практично для всіх живих організмів процесом, який постачає не тільки піровіноградну кислоту (ПВК, піруват) у цикл Кребса, а й відновлені коферменти:



У аеробів гліколіз передуює клітинному диханню, у анаеробів завершується бродінням. Сам по собі гліколіз є повністю анаеробним процесом і для здійснення не потребує присутності кисню.

На другому етапі утворюються ацетил-*КоА* та метаболіти циклу Кребса, тобто кількість субстратів скорочується і вивільнюється до 20 % енергії у **анаеробних умовах**. Частка цієї енергії акумулюється, а залишок розсіюється. Причому акумуляція енергії відбувається шляхом субстратного фосфорилування – при взаємодії АДФ і фосфату, що входить до складу деякого субстрата, наприклад



Третій етап – кінцевий розпад метаболітів до карбону (IV) оксиду та води – перебігає в **аеробних умовах** і є процесом біологічного окиснення. Атоми гідрогену, що переходять до коферментів НАД і ФАД у циклі Кребса,

є універсальним енергетичним паливом для ферментів оксидоредуктаз, розташованих на внутрішній мембрані мітохондрій. При перенесенні їх електронтранспортним ланцюгом відбувається супряження процесу окиснення і фосфорилування з утворенням АТФ, яке називають **окисним фосфорилуванням**. Внаслідок цього вивільнюється і акумулюється 80 % всієї енергії, що надходить до організму з їжею. Спряження окиснення і фосфорилування відбувається на трьох ділянках електронтранспортного ланцюга, для яких різниця потенціалів ΔE відповідає енергії утворення макроергічного зв'язку. З рівняння (16.6) можна розрахувати, що $\Delta G = -34,5$ кДж/моль, якщо різниця потенціалів становить $\Delta E \approx 0,22$ В.

Окисне фосфорилування (головний шлях синтезу): здійснюється за рахунок енергії окиснення різноматірних сполук (метаболітів або субстратів окиснення). Це процес синтезу АТФ при окисненні субстратів за участю дихального ланцюга мітохондрій, реакції цього процесу відбуваються виключно в аеробних умовах. **Субстратне фосфорилування** – процес синтезу АТФ, який відбувається як результат розщеплення субстратів без участі дихального ланцюга мітохондрій. Перетворення субстрату в продукт супроводжується фосфорилуванням АДФ з утворенням АТФ, тому можливе як в аеробних, так і анаеробних умовах.

У свою чергу енергія гідролізу АТФ використовується клітинами для виконання всіх відомих ендергонічних процесів:

- реакцій синтезу вуглеводів, ліпідів, білків, нуклеїнових кислот;
- механічної роботи, наприклад скорочення м'язів, руху хромосом при мітозі;
- активного перенесення речовин через мембрани проти градієнта концентрації;
- забезпечення точної передачі генетичної інформації;
- електричної роботи – проведення нервового імпульсу.

Отже, АТФ виступає як переносник хімічної енергії, який зв'язує клітинні процеси, що супроводжуються виділенням енергії, з тими головними видами клітинної активності, в яких енергія споживається.

Пояснення механізмів спряження роботи дихального ланцюга та синтезу АТФ було запропоноване англійським біохіміком Пітером Мітчеллом у

1961 році, та знайшло експериментальне підтвердження у роботах багатьох дослідників. Основні постулати хеміосмотичної теорії Мітчелла такі:

- внутрішня мембрана мітохондрій непроникна для іонів та малих молекул (за винятком молекул води);
- дихальний ланцюг працює як "помпа", яка викачує протони з матриксу в міжмембранний простір – рух 2 електронів від субстрату на кисень приводить до перенесення через мембрану 8–10 H^+ (протони транспортуються через I, III та IV комплекси);
- робота дихального ланцюга створює електрохімічний градієнт протонів ($\Delta\mu\text{H}^+$), оскільки вони не можуть вільно повернутися в матрикс через внутрішню мембрану мітохондрії (див. рис. 16.8) і будуть накопичуватись у міжмембранному просторі; $\Delta\mu\text{H}^+$ – це проміжна форма зберігання енергії окиснення субстратів;
- енергію протонного градієнта використовує H^+ -АТФ-синтаза для синтезу АТФ, коли через одну з її субодиниць протони повертаються в матрикс (рис. 16.9);
- існують сполуки – роз'єднувачі окисного фосфорилування, які порушують електрохімічний градієнт протонів і знижують ефективність роботи H^+ -АТФ-синтази.

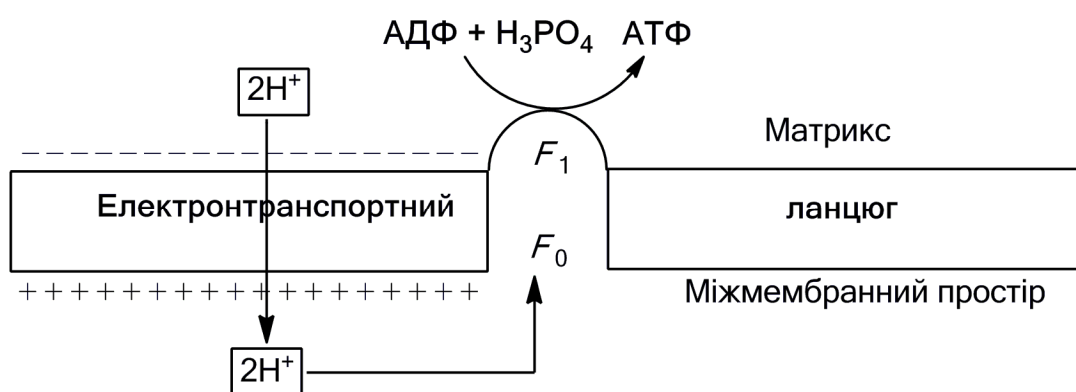


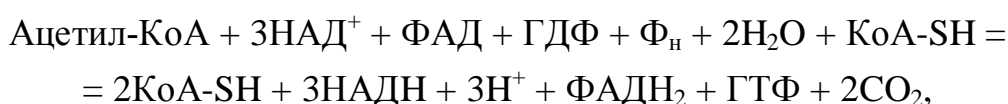
Рисунок 16.9 – Схема синтезу АТФ (окисного фосфорилування)

Протонна АТФ-синтаза – це олігомерний білок, який вмонтований у внутрішню мембрану мітохондрії і за будовою нагадує гриб (рис. 16.9). Вона містить дві субодиниці: F_o – протонний канал (о – від "олігоміцин"); лише через цей канал протони можуть повернутися в матрикс; F_1 – фермент, який

використовує енергію, яка вивільняється при транспорті протонів через F_o для синтезу АТФ з АДФ та Φ_H .

П. Мітчелл теоретично віддав функцію спряження окиснення та фосфорилування саме H^+ -АТФ-азі, а експериментальне підтвердження цей факт знайшов у працях Джона Уокера та Пола Бойера.

Сумарне рівняння реакцій циклу Кребса:



дозволяє надати баланс витрати та утворення АТФ при гліколізі (табл. 16.3).

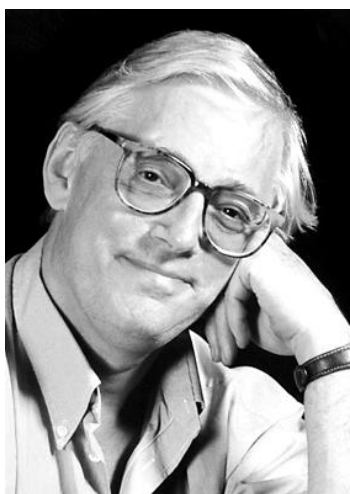
Таблиця 16.3 – Баланс АТФ при окисненні 1 моль глюкози

Стадія	Вихід коферменту	Вихід АТФ (ГТФ)	Спосіб одержання АТФ
Перша фаза гліколізу	—	—2	Фосфорилування глюкози і фруктозо-6-фосфату з використанням 2АТФ з цитоплазми
Друга фаза гліколізу	—	4	Субстратне фосфорилування
	2НАДН	3 (5)	Окисне фосфорилування. Кофермент утворюється в цитоплазмі та має транспортуватися до мітохондрії. Тому при використанні для транспорту малат-аспартатного челнока НАДН дає 3 моль АТФ, а глицерофосфатного челнока —2 моль АТФ.
Декарбок-силування пірувату	2НАДН	5	Окисне фосфорилування
Цикл Кребса	—	2	Субстратне фосфорилування
	6НАДН	15	Окисне фосфорилування
	2ФАДН ₂	3	Окисне фосфорилування
Загальний вихід		30 (32) АТФ	При повному окисненні глюкози до CO_2 і окисненні всіх утворених коферментів

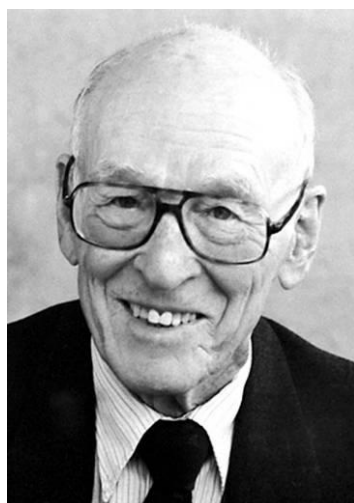
Пітер Д. Мітчелл – англійський біохімік, якому в 1978 році було присуджено Нобелівську премію з хімії "За внесок у розуміння процесу перенесення біологічної енергії, зроблений завдяки створенню хеміосмотичної теорії" Пітеру Мітчеллу. При дослідженні біоенергетичних процесів у клітинах він розробив теорію, яка пояснювала механізм перетворення енергії в біологічній мембрані при синтезі АТФ: транспорт електронів і синтез АТФ об'єднані протонним градієнтом через внутрішню мембрану мітохондрій. Ним також закладено підґрунтя нової галузі науки – векторної біології.



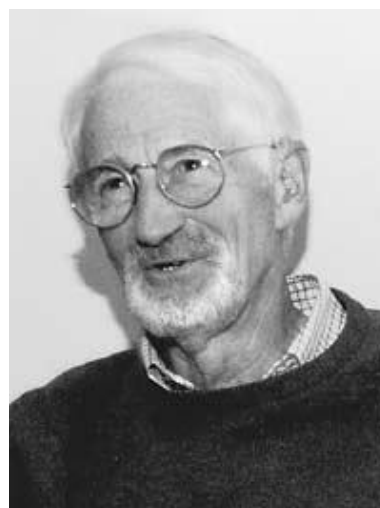
Пітер Д. Мітчелл



Джон Е. Уолкер,
(Велика Британія)



Пол Д. Бойер
(США)



Йенс Скоу
(Данія)

Групі вчених у складі Джон Е. Уолкер, Пол Д. Бойер та Йенс Скоу було присуджено Нобелівську премію в галузі хімії за 1997 рік "За встановлення ферментативного механізму, що керує синтезом аденозінтрифосфату (АТФ)". Бойер і Уокер встановили структуру і механізм роботи ферменту АТФ-синтази, який синтезує молекули АТФ. Виявилось, що молекула ферменту має шароподібну форму і під час роботи обертається, при цьому захоплює необхідні для синтезу "деталі" та створює готові молекули АТФ. За кожний оберт випускаються три молекули АТФ. Обертання відбувається за рахунок потоку гідроген-іонів, що спрямований з клітини назовні.

Данець Йенс Скоу досліджував інший бік колооберту АТФ : фермент натрій-калієву АТФазу, який із використанням АТФ перекачує іони натрію з клітини назовні, а калію – всередину. За рахунок утворюваної різниці потенціалів відбуваються численні процеси, життєво важливі для клітини і всього організму – це і електрична активність нервових клітин, і скорочення м'язів, і поглинання із зовні харчових речовин - глюкози, амінокислот.

16.5. Питання та вправи для контролю

1. Обчисліть електрорушійну силу ЕРС кола при 298 К, що складається з водневого та аргентумхлоридного електродів, занурених у 0,5 л буферного розчину, що містить по 0,3 г CH_3COOH та CH_3COONa . Потенціал аргентумхлоридного електрода становить 0,238 В.

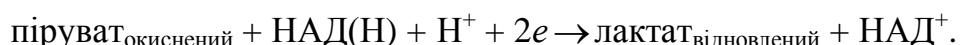
2. Для вимірювання рН соку підшлункової залози було складено гальванічне коло з водневого та каломельного ($E^0 = 0,241$ В) електродів, ЕРС якого складала 707 мВ. Визначте рН соку підшлункової залози та приведіть схему гальванічного кола.

3. Складений електрод, що з'єднаний у гальванічному колі з електродом порівняння при $T = 298$ К, спочатку занурили в розчин з рН 3,5, а потім – у пробу молока. При цьому ЕРС кола збільшилась на 0,15 В. рН молока в нормі знаходиться в межах 6,6 – 6,9. Оцініть результат дослідження молока, якщо складений електрод є негативним щодо електрода порівняння.

4. Визначте величину потенціалу мембрани при $T = 310$ К клітин підшлункової залози, що проникна для іонів Ca^{2+} , якщо у внутрішньоклітинному середовищі $c(\text{Ca}^{2+}) = 2 \cdot 10^{-6}$ моль/л, а в зовнішньому клітинному – $c(\text{Ca}^{2+}) = 5 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

5. Визначте зміну величини енергії Гіббса під час руху пари електронів через усе коло клітинного дихання.

6. Фермент лактатдегідрогеназа (ЛДГ) каталізує реакцію



Визначте константу рівноваги цієї реакції ($T = 298$ К), оцініть результат.

7. Редокс-потенціал системи ФАД/ФАДН₂ при $T = 298$ К та рН = 7,0 становить – 0,20 В. Як зміниться величина потенціалу, якщо рН зменшиться на 0,5?

8. Редокс-потенціал системи метгемоглобін/гемоглобін при 298 К становить 0,055 В. Як зміниться його значення, якщо 5 % гемоглобіну буде окиснено натрію нітратом (III)?

9. Концентрації лактат- і піруват-іонів є однаковими при рН = 7,0, $T = 298$ К. Як зміниться редокс-потенціал при окисненні 10 % лактат-іонів до піруват-іонів?

10. Масова частка метгемоглобіну (у відсотках до загального гемоглобіну) змінюється з віком дитини таким чином:

немовля – 6,22 %;

1 – 3 міс. – 2,21 %;

1 – 3 роки – 1,13 %;

7 – 14 років – 1,08 %.

Визначте, на скільки змінюється в кожному віці редокс-потенціал системи метгемоглобін/гемоглобін? $T = 310\text{ K}$.

11. Концентрація піруват-іонів у два рази перевищує концентрацію лактат-іонів. Визначте редокс-потенціал системи при $\text{pH} = 6,5$, $T = 298\text{ K}$.

12. Редокс-індикатори дозволяють визначити окисно-відновний потенціал речовин безпосередньо у біологічних тканинах, не руйнуючи їх. Визначте, чи буде пофарбований крезоловий синій з потенціалом виникнення кольору $E^0 = -0,032\text{ В}$ у біологічних системах:

а) $\text{НАД}^+/\text{НАДН} + \text{H}^+$ ($E^0 = -0,32\text{ В}$);

б) дегідроаскорбінова кислота/аскорбінова кислота ($E^0 = 0,14\text{ В}$), якщо пофарбованою є окиснена форма крезолового синього, а відновлена – безбарвна.

13. У склад препаратів, що рекомендовані для лікування ферум-дефіцитної анемії, входять солі феруму (II), які легко окиснюються повітрям. Визначте за допомогою розрахунків, чи може аскорбінова кислота, що міститься у ліках, перешкоджати їх окисненню, якщо:

$$E^0(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}) = 0,77\text{ В},$$

$$E^0_{\text{дегідроаск/аск}} = 0,14\text{ В}$$

14. Для визначення pH жовчі (з жовчного міхура) було складено коло з водневого та аргентуму-хлоридного ($E^0 = 0,238\text{ В}$) електродів, ЕРС якого дорівнює $0,577\text{ В}$ при $T = 298\text{ K}$. Визначте pH жовчі.

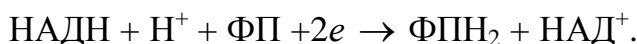
15. Для вимірювання pH слізної рідини склали гальванічне коло з водневого та каломельного ($E^0 = 0,241\text{ В}$) електродів, ЕРС якого дорівнює $0,764\text{ В}$ при $T = 298\text{ K}$. Визначте pH та концентрацію гідроген-іонів у слізній рідині.

16. Визначте значення мембранного потенціалу при $T = 310\text{ K}$, якщо концентрація іонів K^+ усередині клітини в 20 разів більше, ніж зовні.

17. Концентрації ацетат- та піруват-іонів в системі однакові. Яке значення матиме редокс-потенціал цієї біологічної системи при $\text{pH} = 6$ та $\text{pH} = 8$ ($T = 298 \text{ K}$)?

18. Формальний редокс-потенціал системи $\text{НАД}^+/\text{НАДН} + \text{H}^+$ дорівнює $-0,32 \text{ В}$. Обчисліть значення редокс-потенціалу при відновленні 15% НАД^+ ($T = 298 \text{ K}$).

19. У ході біологічного окиснення перебігає наступна реакція:



Редокс-потенціали супряжених пар при $T = 298 \text{ K}$ та $\text{pH} = 7,0$ дорівнюють:

$\text{НАД}^+/\text{НАДН} + \text{H}^+ \quad - 0,32 \text{ В};$

$\text{ФП}/\text{ФПН}_2 \quad - 0,06 \text{ В}$ (ФП – флавопротеїд).

Знайдіть величину ΔG^0 та вкажіть, на що витрачається енергія, що виділяється.

20. Нітрати (V), що містяться у рослинах, можуть відновлюватися до нітратів (III) та реагувати у шлунку з вторинними амінами, що містяться у харчових продуктах, з утворенням сильних канцерогенів – нітрозамінів. Визначте, чи можуть нітрат(V)-аніони відновлюватися аскорбіновою кислотою.

21. Редокс-потенціал системи $\text{НАДФ}^+/\text{НАДФН}$ при 298 K та $\text{pH} = 7$ становить $-0,3 \text{ В}$. Як треба змінити pH , щоб редокс-потенціал цієї системи дорівнював формальному редокс-потенціалу $E^{01} = -0,324 \text{ В}$?

22. Визначте кількість речовини цитохрому c_1 в окисненій формі, яка може утворюватися з його відновленої форми за рахунок енергії, що вивільнюється при окисненні глюкози в кількості 1 моль за н.у.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Общая химия. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов : учебник для вузов / В. А. Попков, Ю. А. Ершов, А. С. Берлянд ; под ред. Ю. А. Ершова. – 9-е изд. – М. : Юрайт, 2012. – 560 с.
2. Проскурина И. К. Биохимия : учеб. пособие / И. К. Проскурина. – М. : ВЛАДОС-ПРЕСС, 2001. – 240 с.
3. Биофизика: учебник для студентов высших учебных заведений / В. Ф. Антонов, А. М. Черныш, В. И. Пасечник и др. – М. : ВЛАДОС, 2000. – 288 с.
4. Практикум по биофизике : учеб. пособие для студ. высш. учеб. заведений / В. Ф. Антонов, А. М. Черныш, В. И. Пасечник и др. – М. : ВЛАДОС, 2001. – 352 с.
5. Биохимия. Краткий курс с упражнениями и задачами ; под ред. члена-корреспондента РАН, проф. Е. С. Северина, проф. А. Я. Николаева. – М. : ГЭОТАР-МЕД, 2001. – 448 с.
6. Литвинова Т.Н. Задачи по общей химии с медико-биологической направленностью / Т.Н.Литвинова. – Ростов н/Д. : Феникс, 2001. – 128 с.
7. Практикум з біологічної хімії / За ред. О.Я. Склярова. – К. : Здоров'я, 2002. – 298 с.
8. Шапиро Я. С. Биологическая химия : учеб. пособие / Я. С.Шапиро. – СПб. : ЭЛБИ-СПб, 2004. – 368 с.
9. Посібник з хімічного термінознавства : навч. посібник / О. В. Бондарець, В. І. Булавін, В. В. Дубчинський та ін. – Харків : НТУ "ХПІ", 2003. – 112 с.
10. Безуглова О. С. Биогеохимия : учебник для студентов вузов / О. С. Безуглова, Д. С. Орлов. – Ростов н/Д. : Феникс, 2000. – 320 с.
11. Практикум з основ біохімії та біофізики : навч.-метод. посібник / М. В. Ведь, Т. П. Ярошок, М. Д. Сахненко та ін. – Харків : НТУ "ХПІ", 2005. – 112 с.
12. Скальный А. В. Химические элементы в физиологии и экологии человека / А. В. Скальный. – М. : Оникс 21 век, Мир, 2004. – 216 с.

13. Левітін Є. Я. Практикум з загальної та неорганічної хімії : посібник / Є. Я. Левітін, А. М. Бризицька, Р. Г. Ключева. – Вінниця : НОВА КНИГА, 2003. – 112 с.
14. Миронович Л. М. Біоорганічна хімія : Скорочений курс : навч. посібник / Л. М. Миронович. – К. : Каравела, 2008. – 184 с.
15. Практикум з біологічної хімії / Д. П. Бойків, О. Л. Іванків, Л. І. Кобилінська та ін. / За ред. О. Я. Складярова. – К. : Здоров'я, 2002. – 298 с.
16. Мельник О. С. Біомедичні матеріали : навч. посібник / О. С. Мельник, Ю. І. Якименко. – К. : НТУУ "КПІ", 2000. – 228 с.
17. Практикум по общей химии. Биофизическая химия. Химия биогенных элементов : учеб. пособие для вузов / А. В. Бабков, В. А. Попков, С. А. Пузаков, Л. И. Трофимова ; под ред. В. А. Попкова, А. В. Бабкова. – 2-е изд., перераб. и доп. – М. : Высш. шк., 2001. – 237 с.
18. Огурцов А. Н. Молекулярная биофизика и ферментативный катализ : учеб. пособие. / А. Н. Огурцов. – Харьков : НТУ "ХПИ", 2011. – 399 с.

ДОДАТКИ

Додаток А

Добуток розчинності (ДР) малорозчинних сполук

Сполука	ДР	Сполука	ДР	Сполука	ДР
1	2	3	4	5	6
AgBr	$5,3 \cdot 10^{-13}$	CoCO ₃	$1,0 \cdot 10^{-10}$	MnS	$1,1 \cdot 10^{-13}$
AgCN	$1,4 \cdot 10^{-16}$	Co ₃ (PO ₄) ₂	$2,0 \cdot 10^{-35}$	(NH ₄) ₂ IrCl ₆	$3,0 \cdot 10^{-5}$
Ag ₂ CO ₃	$8,7 \cdot 10^{-12}$	CoS	$4,0 \cdot 10^{-21}$	Na ₃ [AlF ₆]	$4,1 \cdot 10^{-10}$
Ag ₂ C ₂ O ₄	$1,1 \cdot 10^{-11}$	CrPO ₄	$1,0 \cdot 10^{-17}$	Nd(OH) ₃	$7,8 \cdot 10^{-24}$
AgCl	$1,8 \cdot 10^{-10}$	CuCl	$1,2 \cdot 10^{-6}$	Ni(CN) ₂	$3,0 \cdot 10^{-23}$
Ag ₂ CrO ₄	$1,1 \cdot 10^{-12}$	CuI	$1,1 \cdot 10^{-12}$	Ni(OH) ₂	$1,6 \cdot 10^{-14}$
Ag ₂ Cr ₂ O ₇	$1,0 \cdot 10^{-10}$	Cu(OH) ₂	$5,6 \cdot 10^{-20}$	NiS	$1,0 \cdot 10^{-24}$
AgI	$8,3 \cdot 10^{-17}$	CuCO ₃	$1,7 \cdot 10^{-34}$	PbBr ₂	$5,0 \cdot 10^{-5}$
Ag ₃ PO ₄	$1,3 \cdot 10^{-20}$	CuS	$6,3 \cdot 10^{-36}$	PbC ₂ O ₄	$7,3 \cdot 10^{-11}$
Ag ₂ S	$2,0 \cdot 10^{-50}$	Cu ₂ S	$2,5 \cdot 10^{-48}$	PbCO ₃	$7,5 \cdot 10^{-14}$
Ag ₂ SO ₄	$1,2 \cdot 10^{-5}$	FeCO ₃	$3,5 \cdot 10^{-11}$	PbCl ₂	$1,6 \cdot 10^{-5}$
Al(OH) ₃	$3,7 \cdot 10^{-15}$	Fe(OH) ₂	$8,0 \cdot 10^{-16}$	PbCrO ₄	$1,8 \cdot 10^{-14}$
AlPO ₄	$1,7 \cdot 10^{-19}$	Fe(OH) ₃	$6,3 \cdot 10^{-38}$	PbF ₂	$2,7 \cdot 10^{-8}$
AuCl ₃	$3,2 \cdot 10^{-25}$	FePO ₄	$1,3 \cdot 10^{-22}$	PbI ₂	$1,1 \cdot 10^{-9}$
BaCO ₃	$4,0 \cdot 10^{-10}$	FeS	$5,0 \cdot 10^{-18}$	Pb ₃ (PO ₄) ₂	$7,9 \cdot 10^{-43}$
BaC ₂ O ₄	$1,1 \cdot 10^{-7}$	Hg ₂ Cl ₂	$1,5 \cdot 10^{-18}$	PbS	$2,5 \cdot 10^{-27}$
BaCrO ₄	$1,2 \cdot 10^{-10}$	Hg ₂ I ₂	$5,4 \cdot 10^{-29}$	PbSO ₄	$1,6 \cdot 10^{-8}$
BaF ₂	$1,7 \cdot 10^{-6}$	HgI ₂	$1,0 \cdot 10^{-26}$	PtBr ₄	$3,0 \cdot 10^{-41}$
Ba ₃ (PO ₄) ₂	$6,0 \cdot 10^{-39}$	HgS	$1,6 \cdot 10^{-52}$	PtCl ₄	$8,0 \cdot 10^{-29}$
BaSO ₄	$1,1 \cdot 10^{-10}$	Hg ₂ SO ₄	$6,2 \cdot 10^{-7}$	SbOOH	$7,9 \cdot 10^{-18}$
Be(OH) ₂	$8,0 \cdot 10^{-22}$	In ₂ S ₃	$9,1 \cdot 10^{-84}$	Sb ₂ S ₃	$1,6 \cdot 10^{-93}$
BiI ₃	$8,1 \cdot 10^{-19}$	K ₃ [AlF ₆]	$1,6 \cdot 10^{-9}$	SrCO ₃	$5,3 \cdot 10^{-10}$
BiOOH	$4,3 \cdot 10^{-10}$	KClO ₄	$1,1 \cdot 10^{-2}$	Sr ₃ (PO ₄) ₂	$1,0 \cdot 10^{-31}$
Bi ₂ S ₃	$1,0 \cdot 10^{-97}$	K ₃ [Co(NO ₂) ₆]	$4,3 \cdot 10^{-10}$	SrC ₂ O ₄	$5,6 \cdot 10^{-8}$
BiPO ₄	$1,3 \cdot 10^{-23}$	La(OH) ₃	$3,6 \cdot 10^{-23}$	SrCrO ₄	$2,7 \cdot 10^{-5}$
CaCO ₃	$4,8 \cdot 10^{-9}$	La ₂ (SO ₄) ₃	$3,0 \cdot 10^{-5}$	SrF ₂	$2,5 \cdot 10^{-9}$
CaC ₂ O ₄	$2,3 \cdot 10^{-9}$	Li ₂ CO ₃	$4,0 \cdot 10^{-3}$	SrSO ₄	$2,1 \cdot 10^{-7}$
CaCrO ₄	$7,1 \cdot 10^{-4}$	LiF	$1,5 \cdot 10^{-3}$	TlBr	$4,3 \cdot 10^{-6}$
CaF ₂	$4,0 \cdot 10^{-11}$	Li ₃ PO ₄	$3,2 \cdot 10^{-9}$	Tl ₂ CO ₃	$4,0 \cdot 10^{-3}$
Ca(OH) ₂	$6,3 \cdot 10^{-6}$	MgCO ₃	$7,9 \cdot 10^{-6}$	Tl ₂ C ₂ O ₄	$2,0 \cdot 10^{-4}$

Продовження Додатку А

1	2	3	4	5	6
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	$2,0 \cdot 10^{-29}$	MgC_2O_4	$8,6 \cdot 10^{-5}$	TlCl	$1,7 \cdot 10^{-4}$
CaSO_4	$2,5 \cdot 10^{-5}$	MgF_2	$6,4 \cdot 10^{-9}$	Tl_2CrO_4	$1,0 \cdot 10^{-12}$
CdCO_3	$1,0 \cdot 10^{-12}$	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	$6,0 \cdot 10^{-10}$	Tl_2S	$5,0 \cdot 10^{-21}$
$\text{Cd}(\text{OH})_2$	$4,3 \cdot 10^{-15}$	$\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$	$3,9 \cdot 10^{-26}$	ZnCO_3	$1,4 \cdot 10^{-11}$
CdS	$1,6 \cdot 10^{-28}$	MnCO_3	$1,8 \cdot 10^{-11}$	$\text{Zn}(\text{OH})_2$	$5,0 \cdot 10^{-21}$
$\text{Cd}_3(\text{PO}_4)_2$	$2,5 \cdot 10^{-33}$	$\text{Mn}(\text{OH})_2$	$2,3 \cdot 10^{-13}$	$\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$	$9,1 \cdot 10^{-33}$
$\text{Co}(\text{OH})_2$	$1,6 \cdot 10^{-15}$	MnNH_4PO_4	$1,0 \cdot 10^{-12}$	ZnS	$1,6 \cdot 10^{-24}$

Додаток Б

Константи нестійкості комплексних сполук

Комплексний іон	K_n	Комплексний іон	K_n
Ліганд NH_3		Ліганд OH^-	
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$	$9,31 \cdot 10^{-8}$	$[\text{Ag}(\text{OH})_2]^-$	$1,02 \cdot 10^{-4}$
$[\text{Cd}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	$7,30 \cdot 10^{-6}$	$[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$	$3,12 \cdot 10^{-33}$
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	$1,85 \cdot 10^{-6}$	$[\text{Cu}(\text{OH})_4]^{2-}$	$2,75 \cdot 10^{-15}$
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$7,80 \cdot 10^{-8}$	$[\text{Fe}(\text{OH})_4]^{2-}$	$2,80 \cdot 10^{-9}$
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$2,14 \cdot 10^{-13}$	$[\text{Ga}(\text{OH})_6]^{3-}$	$5,00 \cdot 10^{-41}$
$[\text{Hg}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	$5,30 \cdot 10^{-20}$	$[\text{Pb}(\text{OH})_3]^-$	$1,20 \cdot 10^{-14}$
$[\text{Mn}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	$1,00 \cdot 10^{-2}$	$[\text{Sn}(\text{OH})_3]^-$	$1,18 \cdot 10^{-12}$
$[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$1,12 \cdot 10^{-8}$	$[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$	$2,32 \cdot 10^{-17}$
$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	$3,46 \cdot 10^{-10}$	Ліганд Br^-	
Ліганд F^-		$[\text{AgBr}_2]^-$	$7,84 \cdot 10^{-8}$
$[\text{AlF}_6]^{3-}$	$2,62 \cdot 10^{-11}$	$[\text{AuBr}_2]^-$	$3,47 \cdot 10^{-13}$
$[\text{BaF}_4]^{2-}$	$1,70 \cdot 10^{-8}$	$[\text{CdBr}_4]^{2-}$	$2,00 \cdot 10^{-4}$
$[\text{BiF}_6]^{3-}$	$4,00 \cdot 10^{-28}$	$[\text{HgBr}_2]^{2-}$	$1,00 \cdot 10^{-21}$
$[\text{CaF}_4]^{2-}$	$5,60 \cdot 10^{-1}$	$[\text{PtBr}_4]^{2-}$	$3,33 \cdot 10^{-21}$
$[\text{CdF}_4]^{2-}$	$1,00 \cdot 10^{-2}$	Ліганд Cl^-	
$[\text{CrF}_6]^{3-}$	$1,00 \cdot 10^{-11}$	$[\text{AgCl}_2]^-$	$1,76 \cdot 10^{-5}$
$[\text{CuF}_2]^-$	$1,00 \cdot 10^{-8}$	$[\text{AuCl}_2]^-$	$1,61 \cdot 10^{-12}$
$[\text{FeF}_4]^{2-}$	$1,00 \cdot 10^{-2}$	$[\text{AuCl}_4]^-$	$5,00 \cdot 10^{-22}$
$[\text{HgF}_4]^{2-}$	$1,10 \cdot 10^{-2}$	$[\text{BiCl}_6]^{3-}$	$1,70 \cdot 10^{-4}$
$[\text{MgF}_4]^{2-}$	$1,61 \cdot 10^{-2}$	$[\text{CdCl}_4]^{2-}$	$2,30 \cdot 10^{-3}$
$[\text{MnF}_4]^{2-}$	$1,10 \cdot 10^{-1}$	$[\text{CuCl}_2]^-$	$3,14 \cdot 10^{-6}$
$[\text{SrF}_4]^{2-}$	$1,00 \cdot 10^{-9}$	$[\text{HgCl}_4]^{2-}$	$8,50 \cdot 10^{-16}$
$[\text{PbF}_4]^{2-}$	$7,11 \cdot 10^{-2}$	$[\text{PdCl}_4]^{2-}$	$6,02 \cdot 10^{-14}$
$[\text{ZnF}_4]^{2-}$	$1,00 \cdot 10^{-2}$		

Продовження додатку Б

Комплексний іон	K_n	Комплексний іон	K_n
Ліганд I^-		Ліганд CN^-	
$[AlI_4]^-$	$2,61 \cdot 10^{-11}$	$[Fe(CN)_6]^{3-}$	$1,00 \cdot 10^{-31}$
$[AgI_2]^-$	$1,81 \cdot 10^{-12}$	$[Hg(CN)_4]^{2-}$	$4,33 \cdot 10^{-42}$
$[BiI_4]^-$	$1,12 \cdot 10^{-15}$	Ліганд EDTA	
$[AlI_4]^-$	$2,60 \cdot 10^{-11}$	$[AlED]^-$	$2,62 \cdot 10^{-17}$
$[BaI_4]^{2-}$	$1,70 \cdot 10^{-8}$	$[BaED]^{2-}$	$1,71 \cdot 10^{-8}$
$[BiI_4]^-$	$3,10 \cdot 10^{-12}$	$[BiED]^-$	$4,00 \cdot 10^{-28}$
$[CdI_4]^{2-}$	$8,00 \cdot 10^{-7}$	$[CaED]^{2-}$	$2,60 \cdot 10^{-11}$
$[CuI_4]^{2-}$	$1,70 \cdot 10^{-8}$	$[CdED]^{2-}$	$3,30 \cdot 10^{-17}$
$[FeI_4]^{2-}$	$1,00 \cdot 10^{-7}$	$[CoED]^{2-}$	$7,90 \cdot 10^{-17}$
$[HgI_4]^{2-}$	$2,53 \cdot 10^{-28}$	$[CrED]^{2-}$	$1,00 \cdot 10^{-13}$
$[PbI_4]^{2-}$	$9,12 \cdot 10^{-19}$	$[CuED]^{2-}$	$1,00 \cdot 10^{-18}$
$[ZnI_4]^{2-}$	3,22	$[HgED]^{2-}$	$1,60 \cdot 10^{-22}$
Ліганд CN^-		$[MnED]^{2-}$	$3,40 \cdot 10^{-14}$
$[Ag(CN)_2]^-$	$8,08 \cdot 10^{-22}$	$[MgED]^{2-}$	$7,60 \cdot 10^{-10}$
$[Au(CN)_2]^-$	$5,00 \cdot 10^{-39}$	$[FeED]^{2-}$	$3,50 \cdot 10^{-15}$
$[Au(CN)_4]^-$	$5,00 \cdot 10^{-39}$	$[PbED]^{2-}$	$9,14 \cdot 10^{-19}$
$[Cd(CN)_4]^{2-}$	$1,49 \cdot 10^{-19}$	$[SrED]^-$	$1,00 \cdot 10^{-9}$
$[Fe(CN)_6]^{4-}$	$1,00 \cdot 10^{-24}$	$[ZnED]^{2-}$	$3,20 \cdot 10^{-17}$

Додаток В

Ваговий склад тіла людини, %

Вода	60–80
Тверді речовини:	40–20
Білки	15–20
Ліпіди	3–20
Вуглеводи	1–15
Низькомолекулярні органічні речовини	0–1
Неорганічні речовини	1

Додаток Г

Константи дисоціації слабких кислот та основ у водних розчинах

Кислота	K_d	Основа	K_d
H_3BO_3	10^{-10}	$Cu(OH)_2$	$3,4 \cdot 10^{-7}$
H_2SiO_3		$Fe(OH)_2$	$1,3 \cdot 10^{-4}$
K_{dI}	$2,2 \cdot 10^{-10}$		
K_{dII}	$1,6 \cdot 10^{-12}$		
H_2S		$Fe(OH)_3$	$1,35 \cdot 10^{-12}$
K_{dI}	$1,0 \cdot 10^{-7}$		
K_{dII}	$2,5 \cdot 10^{-13}$		
H_2SO_3		$Ni(OH)_2$	$2,5 \cdot 10^{-5}$
K_{dI}	$1,4 \cdot 10^{-2}$		
K_{dII}	$6,2 \cdot 10^{-8}$		
CH_3COOH	$1,7 \cdot 10^{-5}$	$Al(OH)_3$	$1,38 \cdot 10^{-9}$
H_2CO_3		$Cr(OH)_3$	$1,02 \cdot 10^{-10}$
K_{dI}	$2,5 \cdot 10^{-13}$		
K_{dII}	$4,7 \cdot 10^{-11}$		
H_3PO_4		$Cd(OH)_2$	$5,0 \cdot 10^{-3}$
K_{dI}	$8,0 \cdot 10^{-3}$	NH_4OH	$1,76 \cdot 10^{-5}$
K_{dII}	$7,5 \cdot 10^{-8}$	$Mn(OH)_2$	$5,0 \cdot 10^{-4}$
K_{dIII}	$5,0 \cdot 10^{-13}$	$AgOH$	$1,1 \cdot 10^{-4}$
HCN	$4,9 \cdot 10^{-10}$	$Zn(OH)_2$	$4,0 \cdot 10^{-5}$
$HCOOH$	$1,8 \cdot 10^{-4}$	$Co(OH)_2$	$4,0 \cdot 10^{-5}$

Додаток Д

Склад деяких органів і тканин, %

Орган, тканина	Вода	Білки	Ліпіди	Мінеральні речовини
Шкіра	58	27	14	0,6
Кістки	28	20	25	27
М'язи	70	22	6	1
Жирова тканина	23	6	71	0,2
Печінка	71	22	3	1,4
Мозок	75	11	12	1,4

Додаток Е

Вміст елементів в земній корі та організмі людини

Елемент	Вміст, %	
	в земній корі	в організмі людини
O	47,0	65,0
Si	28,1	–
Al	7,9	–
C	0,09	18,0
H	0,22	10,0
N	0,03	3,0
Ca	3,4	2,0
P	0,1	1,0
K	2,45	0,35
S	0,05	0,25
Na	2,45	0,15
Cl	0,2	0,15
Mg	2,4	0,05
Fe	4,43	0,004
F	0,08	–
Cu	0,01	–
Mn	0,1	–
Zn	0,02	–
I	$3 \cdot 10^{-5}$	–

Додаток К

Коферменти та простетичні групи ферментів

Назва коферменту	Простетична група (вітамін)	Функціональні групи, які переносяться
Никотинамідаденіндинуклеотид (НАД)	Никотинамід (вітамін <i>PP</i>)	Атоми Н, електрони
Никотинамідаденіндинуклеотид-фосфат (НАДФ)	Никотинамід (вітамін <i>PP</i>)	Атоми Н, електрони
Флавінмононуклеотид, рибофлавінфосфат (ФМН)	Рибофлавін (вітамін <i>B</i> ₂)	Атоми Н, електрони
Флавінадениндинуклеотид (ФАД)	Рибофлавін (вітамін <i>B</i> ₂)	Атоми Н, електрони
Убихінон (коензим <i>Q</i>)	Вітамін <i>Q</i>	Атоми Н, іони Н ⁺ , електрони
Коензим <i>A</i> (КоА)	Пантотенова кислота	–COOH, –CO
Тетрагідрофолієва кислота (ТГФ)	Фолієва кислота	–CH ₃ , =CH ₂ , –CONH ₂
Біотин	Біотин (вітамін <i>H</i>)	CO ₂
Тіаміндифосфат (ТДФ)	Тіамін (вітамін <i>B</i> ₁)	Альдегіди, кетони
Пиридоксальфосфат (ПФ)	Пиридоксин (вітамін <i>B</i> ₆)	–COOH, –NH ₂
Дезоксіденозил-(метил-) кобаламін	Ціанкобаламін (вітамін <i>B</i> ₁₂)	–CH ₃ , ізомеризація

Додаток Л

Метали – активатори ферментів

Назва ферменту	Каталізуємий процес	Іон-активатор
Цитохроми	Перенос електронів	Fe ²⁺
Пероксидаза	Окиснення поліфенолів, аліфатичних та ароматичних амінів, жирних кислот у присутності H ₂ O ₂	Fe ²⁺
Фенооксидаза	Окиснення поліфенолів	Cu ²⁺
Нітратредуктаза	Відновлення органічних нітратів	Mo ²⁺
Альдегідоксидаза	Окиснення альдегідів	Mo ²⁺
Пептидаза	Розщеплення ді та трипептидів	Co ²⁺ , Mg ²⁺
Амілаза, ліпаза	Гідроліз вуглеводів і тригліцеридів	Ca ²⁺
Карбоангідраза	Утворення ангідридів карбонових кислот	Zn ²⁺
Фосфатаза	Відщеплення фосфат-іону	Mg ²⁺
Аргіназа	Розщеплення аргініна	Mn ²⁺

Додаток М

Деякі біологічно-активні органічні кислоти

Назва кислоти	Склад і структура	Назва солі
Насичені та ненасичені двохоосновні		
Щавлева	$\text{HOOC}-\text{COOH}$	Оксалат
Малонова	$\text{HOOC}-\text{CH}_2-\text{COOH}$	Малонат
Бурштинова	$\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_2-\text{COOH}$	Сукцинат
Глутарова	$\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_3-\text{COOH}$	Глутарат
Адипинова	$\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$	Адипинат
Фумарова	$\text{HOOC}-\text{CH}=\text{CH}-\text{COOH}$	Фумарат
Оксі- та кетокислоти		
Молочна	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{COOH} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	Лактат
Яблучна	$\begin{array}{c} \text{H}_2 \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{HOOC}-\text{C}-\text{C}-\text{COOH} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	Малат
Лимонна	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{HOOC}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{COOH} \\ \quad \quad \\ \text{H}_2 \quad \text{H}_2 \quad \text{H}_2 \\ \\ \text{OH} \end{array}$	Цитрат
Піровіноградна	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{COOH} \\ \\ \text{O} \end{array}$	Піруват
Щавлевооцтова	$\begin{array}{c} \text{H}_2 \\ \\ \text{HOOC}-\text{C}-\text{C}-\text{COOH} \\ \\ \text{O} \end{array}$	Оксалоацетат
Ацетилсаліцилова (аспірин)	$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH} \\ \\ \text{O} \end{array}$	Ацетилсаліцилат

Додаток Н

Термодинамічні властивості деяких речовин за стандартних умов

Речовина	$\Delta_f H_{298}^0$, кДж/моль	S_{298}^0 , Дж/моль·К	Речовина	$\Delta_f H_{298}^0$, кДж/моль	S_{298}^0 , Дж/моль·К
Амінокислоти			Спирти		
Аланін (т)	–563,6	132,2	Гліцерин (р)	–670,7	204,6
Аланін, цвіттер-іон (р)	–554,8	159,0	Етанол (р)	–277,0	161,0
Аргінін (т)	–621,7	250,6	Метанол (р)	–238,7	126,8
Аргінін, цвіттер-іон (р)	–615,5	–	Кислоти		
Аспарагінова кислота (т)	–977,9	154,4	Ацетатна	–484,2	159,8
Аспарагінова кислота, цвіттер-іон (р)	–947,4	216,3	Бурштинова (р)	–912,2	269,5
Аспарагін (т)	–790,4	174,5	Бутанова (р)	–532,6	303,8
Аспарагін, цвіттер-іон (р)	–766,1	238,9	Лимонна, моногідрат (т)	–1838,8	283,5
Цистеїн (т)	–532,6	169,9	Молочна (р)	–673,6	192,1
Цистин (т)	–1044,33	280,6	Пальмітинова (т)	–890,8	455,2
Глутамінова кислота (т)	–1009,2	188,2	Піровіноградна (р)	–607,5	179,9
Глутамінова, цвіттер-іон (р)	–982,0	249,0	Фумарова (т)	–810,7	166,1
Глутамін (т)	–825,9	195,1	Вуглеводи		
Глутамін, цвіттер-іон (р)	–805,0	251,0	Глюкоза (р)	–1263,8	269,5
Гліцин (т)	–537,2	103,5	Лактоза (р)	–2233,1	399,6
Гліцин, цвіттер-іон (р)	–523,0	158,6	Мальтоза (р)	–2238,1	407,9
Лейцин (т)	–649,8	207,1	Сахароза (р)	–2215,9	403,8
Лейцин, цвіттер-іон (р)	–643,4	207,5	Неорганічні речовини		
Метіонін (т)	–761,7	231,5	CO ₂ (г)	–393,5	213,6
Валін (т)	–618,0	181,2	H ₂ O (р)	–285,8	70,0
			N ₂ (г)	0	191,5

Додаток О

Порядок роботи на фотоколориметрі

1. Приєднати фотоколориметр до мережі 220 В, 50/60 Гц, відкрити кришку кюветного відділення 1 (рис.) та включити тумблер МЕРЕЖА, при цьому має загорітися сигнальна лампа – на цифровому табло 2 можуть з'явитися різні символи. Натиснути клавішу ПУСК – на цифровому табло з'являється миготлива кома (після першого індикатору – індикатору режиму роботи) і світиться індикатор «Р».



Рисунок – Фотоколориметр КФК-2МП

2. Вимірювання коефіцієнту пропускання
 - 2.1. В кюветне відділення встановити кювети з розчинником (або контрольним розчином, по відношенню до якого проводять вимірювання) і з досліджуваним розчином. Кювету з розчинником (контрольним розчином) встановлюють у далеке гніздо кюветотримачу, а кювету з досліджуваним розчином – у ближнє гніздо.
 - 2.2. Встановити необхідний світлофільтр ручкою 3 та потрібний фотоприймач ручкою 4.
 - 2.3. Ручку 5 встановити в положення «1» (до світлового потоку потрапляє кювета з розчинником або контрольним розчином).

2.4. Закрити кришку 1 кюветного відділення, натиснути клавішу «К(1)». На цифровому табло зліва від миготливої коми з'являється символ «1».

2.5. Встановити ручку 4 у положення «2» (до світлового потоку потрапляє кювета з досліджуванним розчином).

2.6. Натиснути клавішу «т(2)». На цифровому табло зліва від миготливої коми з'являється символ «2», який свідчить, що відбулося вимірювання коефіцієнту пропускання. Цифрові значення на цифровому табло справа від миготливої коми відповідають коефіцієнту пропускання у відсотках.

2.7. Операцію за пп. 2.4–2.6 проводять 3–5 разів. Коефіцієнт пропускання досліджуваного розчину розраховують як середнє арифметичне з одержаних значень.

3. Вимірювання оптичної густини

3.1. Провести операції по пп. 2.3–2.5.

3.2. Натиснути клавішу «Д(5)». На цифровому табло зліва від миготливої коми з'являється символ «5», який свідчить, що відбулося вимірювання оптичної густини. Цифрові значення на цифровому табло справа від миготливої коми відповідають оптичній густині розчину.

3.3. Операцію за п. 3.1, 3.2 проводять 3–5 разів. Оптичну густину розраховують як середнє арифметичне з одержаних значень.

Додаток II

Методика приготування реактивів

Біуретов реактив

1,5 г купрум сульфату $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ і 6 г натрій-калій тартрату розчинити у 300 мл 10 %-го розчину NaOH та довести об'єм дистильованою водою до 1 л.

Молібдатний реактив

7,5 г амоній молібдату розчинити у 100 мл води і додати 100 мл 32 %-ї нітратної кислоти (густина 1,2 г/мл).

Реактив Міллона

40 г ртуті розчинити у 60 мл концентрованої нітратної кислоти кімнатної температури, потім поставити на теплу водяну баню до припинення виділення NO_2 при перемішуванні. Після цього додати 120 мл води і одержаний розчин розвести у співвідношенні 1:1.

Реактив Несслера

10 г калій йодиду розчинити у 15 мл води, додати 15 г йоду, ретельно перемішати і додати 80 мл 50 %-го розчину NaOH , перемішати та довести об'єм дистильованою водою до 0,5 л. Залишити на добу, після чого профільтрувати крізь скляну вату.

Реактив Фоля

До 5 %-го водного розчину плюмбум ацетату додати 30 %-й розчин NaOH (рівний об'єм до розчинення утвореного мутного осаду).

Розчин білка

Білки трьох курячих яєць відділити від жовтків, змішати з 700 мл дистильованої води і 300 мл насиченого розчину натрій хлориду, відфільтрувати.

Навчальне видання

ВЕДЬ	Марина Віталіївна
ЯРОШОК	Тамара Петрівна
САХНЕНКО	Микола Дмитрович
ОРЕХОВА	Тетяна Юріївна
БУЛАВІН	Віктор Іванович

ОСНОВИ ХІМІЇ БІОГЕННИХ ЕЛЕМЕНТІВ, БІОХІМІЇ І БІОФІЗИКИ: ПРАКТИЧНИЙ КУРС

Навчальний посібник

для студентів спеціальностей "Технології захисту навколишнього середовища", "Хімічні технології та інженерія", "Телекомунікації та радіотехніка", "Біомедична інженерія"

За редакцією проф. Ведь М.В.
Видання друге, виправлене і доповнене

Роботу до друку рекомендував Я. М. Пітак

Редактор О. І. Шпільова

План 2014 р., поз.№ 100.

Підп. до друку

Формат 60 x 84 1/16. Папір друк. №2.

Друк – ризографія. Гарнітура Таймс. Ум. друк. арк. Наклад 100 прим.

Зам.№

Ціна договірна

Видавничий центр НТУ "ХПІ", 61002, Харків, вул. Фрунзе, 21.
Свідоцтво про державну реєстрацію ДК № 3657 від 24.12.2009 р.

Друкарня НТУ "ХПІ", 61002, Харків, вул. Фрунзе, 21.